



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1993. a.

VIINIK 235 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1833 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD  
ТРУДЫ ПО ХИМИИ

V



TARTU 1969

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
TRANSACTIONS OF THE TARTU STATE UNIVERSITY  
ALUSTATUD 1893. a. VIINIK 235 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893 г.

---

# KEEMIA-ALASED TÖÖD ТРУДЫ ПО ХИМИИ

V

Redaktsioonikolleegium:

M.-L. Allsalu, T. Ilomets, V Palm, U. Palm (vastutav toimetaja), V Past, L. Suiit

Редакционная коллегия:

М.-Л. Аллсалу, Т. Илометс, В. Пальм, У. Пальм (ответственный редактор),  
В. Паст, Л. Суйт

## К ТЕОРИИ СПАДА ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ВНЕШНЕГО ТОКА

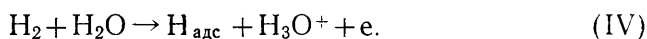
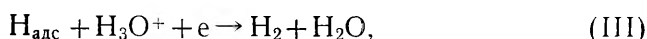
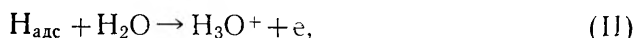
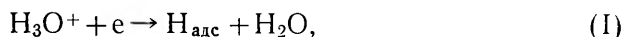
В. Паст

Кафедра неорганической химии

Работа посвящена теоретическому рассмотрению закономерностей спада водородного перенапряжения и изменения поверхности электрода после прекращения поляризации, если выделение водорода является результатом протекания последовательных реакций разряда иона водорода и электрохимической десорбции адсорбированного атома. Установлено, что в более простом случае при высоких перенапряжениях спад потенциала характеризуется обычным уравнением спада и емкость электрода равняется емкости двойного слоя при любых значениях констант скорости отдельных стадий процесса. Выведено более общее уравнение кривой спада, в котором отражается изменение адсорбции водорода и псевдоемкости при снижении катодного потенциала. Показано, что на базе изучения закономерностей спада с учетом данных поляризационных измерений можно делать заключения относительно механизма процесса и значения констант скорости отдельных стадий.

Целью настоящей работы является изучение некоторых закономерностей спада перенапряжения при предположении, что выделение водорода происходит по механизму электрохимической десорбции. Основные положения кинетической теории водородного перенапряжения с учетом стадии электрохимической десорбции были рассмотрены Фрумкиным [1]. В дальнейшем вопросы кинетики реакции и адсорбции водорода, характерные данному механизму, подвергались обсуждению в других работах [2—5]. Нам представляется целесообразным дополнить теорию выводами, относящимися к кинетике спада потенциала и изменению состояния поверхности электрода после прекращения поляризации.

Если считать, что процесс рекомбинации адсорбированных атомов водорода имеет низкий ток обмена по сравнению с процессом электрохимической десорбции, то при выделении водорода из кислых растворов на нерастворяющемся электроде, обладающем однородной поверхностью, возможны следующие реакции:



В щелочной среде вместо иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в реакциях участвует молекула воды.

Полное уравнение катодного тока в стационарных условиях имеет вид

$$\begin{aligned} i &= k_1(1 - \Theta) - k_2\Theta + k_3\Theta - k_4(1 - \Theta) = \\ &= k_1^0(1 - \Theta) \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta\right) - k_2^0\Theta \exp\left(-\frac{\beta_1 F}{RT} \eta\right) + \\ &+ k_3^0\Theta \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) - k_4^0(1 - \Theta) \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \eta\right) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $k_1, k_2, k_3, k_4$  — константы скорости реакций I—IV, могущие зависеть от потенциала электрода и состава раствора;  $\Theta$  — степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода;  $\eta$  — перенапряжение;  $k_1^0, k_2^0, k_3^0, k_4^0$  — постоянные;  $\alpha_1 = 1 - \beta_1$  и  $\alpha_2 = 1 - \beta_2$  — коэффициенты переноса. Предполагается, что поведение адсорбированного водорода на поверхности электрода в первом приближении соответствует теории Ленгмюра.

Изменение перенапряжения в зависимости от времени  $t$ , истекшего с момента отключения внешнего источника тока, подчиняется уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{i_t}{C}, \quad (2)$$

где  $i_t$  — ток, идущий через границу раздела электрод-электролит после прекращения поляризации;  $C$  — дифференциальная емкость электрода. Если реакции I—IV определяют скорость выделения водорода при некотором потенциале в условиях стационарной поляризации, то таким же образом они должны определять скорость процесса саморазряда, протекающего при том же потенциале в отсутствии тока. Следовательно,  $i_t$  можно также выразить с помощью уравнения (1)

Рассмотрим сначала форму кривой спада потенциала в случае достаточно высоких  $\eta$ . Скоростями обратных реакций II и IV можно пренебречь, если  $\eta$  удовлетворяет условиям

$$\eta \gg \frac{RT}{F} \left( \left| \ln \frac{k_2^0}{k_3^0} \right| + 1 \right)$$

$$\text{и } \eta \gg \left( \left| \frac{RT}{F} \ln \frac{k_2^0}{k_1^0} \right| + 1 \right) \quad [4]. \quad (3)$$

В таком случае ток разряда выражается

$$i_t = k_1(1 - \Theta) + k_3\Theta, \quad (4)$$

а стационарное предельное заполнение поверхности при  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  равняется

$$\Theta = \Theta_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_3} = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_3^0} = \text{const} \quad [1]. \quad (5)$$

В рассматриваемом случае, согласно уравнениям (2), (4), (5),

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{1}{C} \frac{2k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp \left( \frac{\alpha F}{RT} \eta \right) \quad (6)$$

При  $\Theta = \text{const}$  величина емкости в первом приближении также является постоянной.\* Учет этого обстоятельства дает возможность интегрировать уравнение (6) и представлять зависимость  $\eta$  от  $t$  в виде

$$\eta_0 - \eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( 1 + \frac{i_0 t}{C} \frac{\alpha F}{RT} \right), \quad (7)$$

где  $\eta_0$  и  $i_0$  — стационарные перенапряжение и ток, соответствующие моменту времени  $t=0$ .

Уравнение (7) показывает, что характер зависимости  $\eta$  от  $t$  не позволяет еще сделать выбора между двумя механизмами удаления атомарного водорода. Раньше указывалось также, что форма уравнения кривой спада не зависит непосредственно от механизма электродного процесса [6, 7].

Если выделение водорода протекает с участием только реакций I и III, то емкость  $C$  в уравнении спада потенциала равняется емкости двойного электрического слоя  $C = C_1$  и не зависит от величины  $\Theta$  (при условии  $\Theta = \text{const}$ ) \*\* Из рекомбинационной

\* В случае не слишком разбавленных растворов зависимость емкости двойного слоя от  $\eta$  можно пренебречь.

\*\* Однако, если условие  $\alpha_1 = \alpha_2$  не выполнено, то даже в области высоких  $\eta$  может иметь место некоторая зависимость  $\Theta$  от  $\eta$ , и, следовательно, в этом случае  $C$  не обязательно равно  $C_1$ .

теории вытекает, что величина  $C$ , вычисленная по кривой спада, должна соответствовать емкости моноатомного слоя водорода, что примерно в 100 раз превышает значение  $C_1$ .

Согласно формуле (7), коэффициент наклона полулогарифмической кривой спада  $\eta$ ,  $\ln t$  имеет при больших  $t$  значение

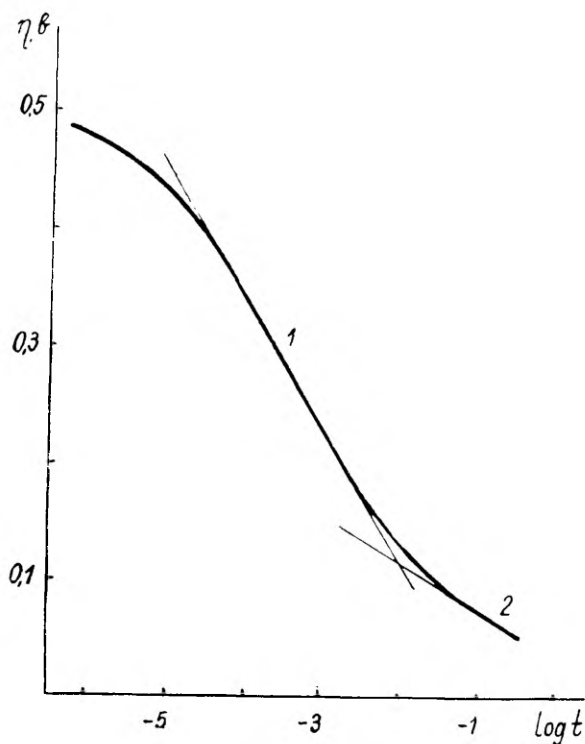


Рис. 1. Кривая спада перенапряжения, рассчитанная по уравнению (18). Коэффициенты наклона участков кривой  $b' = RT/aF$  (1) и  $b \approx RT/(1+\alpha)F$  (2).

$b' = \frac{RT}{aF}$  не отличающееся от значения коэффициента наклона поляризационной кривой  $b$ .

Более сложными являются закономерности спада потенциала в условиях, когда нельзя пренебречь скоростями реакций II и IV вызывающих изменение  $\Theta$  в зависимости от  $\eta$ . В общем случае емкость электрода  $C$  может быть записана в виде

$$C = C_1 + k \frac{d\Theta}{d\eta}, \quad (8)$$

где  $C_1$  — емкость двойного слоя, которая считается не зависящей от  $\eta$  или от  $\Theta$ ;  $k \, d\Theta/d\eta$  — псевдоемкость, обусловленная адсорбированным водородом ( $k$  — заряд, соответствующий моно-слою  $N_{\text{адс}}$  на электроде)

Для схемы реакций I—IV стационарное заполнение поверхности  $\Theta$ , определяемое условием

$$k_1(1-\Theta) - k_2\Theta - k_3\Theta + k_4(1-\Theta) = 0,$$

выражается

$$\Theta = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_3^0} \left[ 1 + \frac{k_3^0}{k_2^0} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \right] \left[ 1 + \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \right]^{-1} \quad (10)$$

Аналогичное уравнение было получено Фрумкиным [4].

Дифференцирование уравнения (10) дает

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\eta} &= \frac{F}{RT} (k_1^0 k_2^0 - k_3^0 k_4^0) \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \times \\ &\times \left[ k_1^0 + k_3^0 + (k_2^0 + k_4^0) \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \right]^{-2} \end{aligned} \quad (11)$$

и, согласно выражению (8),

$$\begin{aligned} C &= C_1 + C_H (k_1^0 k_2^0 - k_3^0 k_4^0) \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \times \\ &\times \left[ k_1^0 + k_3^0 + (k_2^0 + k_4^0) \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right) \right]^{-2} \end{aligned} \quad (12)$$

В последнем уравнении  $C_H$  обозначает интегральную емкость, соответствующую существованию на поверхности моноатомного слоя  $N_{\text{адс}}$  ( $C_H = k \frac{F}{RT}$ )

Из (11) следует, что характер зависимости  $\Theta$  от  $\eta$  определяется знаком разности  $k_1^0 k_2^0 - k_3^0 k_4^0$ , т. е. разности токов обмена стадий разряда и электрохимической десорбции. Если  $k_2^0 > k_3^0$  и, следовательно,  $k_1^0 > k_4^0$ , то  $\Theta$  растет при увеличении  $\eta$  от  $\Theta_0 = k_1^0 (k_1^0 + k_2^0)^{-1}$  (при  $\eta=0$ ) до  $\Theta_1 = k_1^0 (k_1^0 + k_3^0)^{-1}$  (при  $\eta \rightarrow \infty$ ) Величина  $C$ , вычисленная по кривой спада, имеет в данном случае более высокое значение, чем  $C_1$  в области  $\eta$ , не удовлетворяющих условию (3). При  $k_2^0 < k_3^0$   $\Theta$  должно убывать с повышением  $\eta$ . Наконец, если  $k_2^0 = k_3^0$  то  $\Theta = \Theta_0$  и  $C = C_1$  для всего интервала изменения  $\eta$ .

При изучении спада потенциала никелевого и серебряного катодов в щелочных растворах были найдены двойнослойные ем-



кости при относительно высоких  $\eta$  и увеличение емкости электродов по мере снижения  $\eta$  [7—10]. Установление постоянного заполнения  $\Theta < 1$  и  $C = C_1$  при высоких  $\eta$  может быть истолковано только с точки зрения приведенной выше схемы. Но объяснение роста  $C$  при понижении  $\eta$  менее однозначно, так как по рекомбинационному механизму заполнение поверхности водородом также должно расти с  $\eta$ .

В связи со сказанным, в рамках приведенной выше схемы реакции необходимо более детально рассмотреть кинетику спада перенапряжения, целиком или частично обусловленного медленностью стадии электрохимической десорбции.

Анализ уравнений (11) и (12) показывает, что кривая зависимости  $C$  от  $\eta$  должна пройти через максимум. При изучении спада перенапряжения на серебре в щелочных растворах действительно был обнаружен максимум на кривой при небольших перенапряжениях [9, 10].

Определение координат максимума  $C$ ,  $\eta$  — кривой по уравнению (12) приводит к следующим выражениям:

$$\eta_{\text{макс}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0}, \quad (13)$$

$$C_{\text{макс}} = C_1 + \frac{1}{4} C_H \frac{k_1^0 k_2^0 - k_3^0 k_4^0}{(k_1^0 + k_3^0)(k_2^0 + k_4^0)} \quad (14)$$

Из последних уравнений видно, что расположение максимума емкостной кривой определяется соотношением констант скоростей  $k_2^0/k_1^0$  или  $k_4^0/k_3^0$ . Накопление электрохимически активного водорода на электродах, для которых при высоких  $\eta$  реализуется механизм замедленного разряда, возможно при следующем отношении постоянных  $k_1^0 < k_3^0 < k_2^0$  [11]. В этих условиях  $k_4^0$  значительно меньше остальных постоянных, и справедливо неравенство  $k_1^0 k_2^0 \gg k_3^0 k_4^0$ , а судя по уравнению (13), максимум псевдоемкости находится при более отрицательных потенциалах, чем потенциал равновесного электрода ( $\eta_{\text{макс}} > 0$ ).

Учитывая (13), выражение (12) можно переписать для случая  $k_1^0 k_2^0 \gg k_3^0 k_4^0$  в виде

$$C = C_1 + C_H \frac{k_1^0 k_2^0}{(k_1^0 + k_3^0)^2} \exp \left( -\frac{F}{RT} \eta \right) \left\{ 1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\eta_{\text{макс}} - \eta) \right] \right\}^{-2} \quad (15)$$

Таким образом, по обе стороны максимума при значениях  $\eta$ , значительно отличающихся от  $\eta_{\text{макс}}$ ,  $C$  экспоненциально уменьшается с повышением или понижением  $\eta$ , приближаясь к величине  $C_1$ .

Приведенное свидетельствует о том, что на базе изучения закономерностей спада потенциала и определения зависимости  $C$  от  $\eta$  и величин  $\eta_{\text{макс}}$ ,  $C_{\text{макс}}$ ,  $\Theta_1$  с учетом данных поляризационных измерений, можно сделать определенные заключения относительно механизма процесса и значения констант скорости.\*

В дальнейшем представляет интерес получить более общее уравнение кривой спада, в котором отражалась бы зависимость  $\Theta$  и  $C$  от  $\eta$ . На основании уравнений (1) (2), (10), (12) можно написать

$$\begin{aligned} \frac{dt}{d\eta} = & -\frac{C_1}{2} \frac{k_2^0 + k_3^0}{k_1^0 k_3^0} \exp\left(-\frac{aF}{RT} \eta\right) \left[1 + \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)\right] \times \\ & \times \left[1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)\right]^{-1} - \frac{C_H}{2(k_1^0 + k_3^0)} \left(\frac{k_2^0}{k_3^0} - \frac{k_3^0}{k_2^0} \exp\left[-\frac{(1+a)F}{RT} \eta\right]\right) \times \\ & \times \left[1 + \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)\right]^{-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)\right]^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

В общем виде дифференциальное уравнение (16) не может быть решено аналитически. Решение можно найти в некоторых частных случаях. С точки зрения метода измерения спада потенциала наиболее доступной исследованию является область перенапряжений, удовлетворяющих условию  $\eta > \eta_{\text{макс}} > 0$ . В этом случае введем в уравнение (16) следующие упрощения:

1. Погрешность применения выражения

$$1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right) \approx 1$$

не превышает 10%, если  $\eta \geq 0,03$  в.

2. Можно пользоваться приближенной формулой

$$\left[1 + \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)\right]^{-1} \approx 1 - \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta\right)$$

при условии, что  $\eta - \eta_{\text{макс}} \geq 0,03$  в. Погрешность этого приближения также не превышает 10%.

---

\* Следует указать на то, что зависимость стандартной свободной энергии адсорбции от заполнения  $\Theta$  также оказывает влияние на форму  $C, \eta$ -кривой. Этот фактор в настоящей работе не учитывается, поскольку экспериментальные данные для обоснованного выбора параметра  $\bar{f}$  в уравнении изотермы Темкина практически отсутствуют. Сравнение результатов расчета с опытными данными о форме  $C, \eta$  — кривой и значении потенциала, при котором возникает заметная псевдоемкость, должно дать ответ на вопрос, до какой степени такое рассмотрение псевдоемкостных эффектов правильно [5].

Для области потенциалов, в которой выполняются выше указанные условия, уравнение (16) дается в виде

$$\frac{dt}{d\eta} = -\frac{C_1}{2} \frac{k_1^0 + k_3^0}{k_1^0 k_3^0} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \left[ \frac{C_1}{2} \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_2^0 k_4^0} - \frac{C_{II}}{2} \frac{(k_2^0)^2 - (k_3^0)^2}{k_2^0 k_3^0 (k_1^0 + k_3^0)} \right] \times \\ \times \exp\left[-\frac{(1+\alpha)F}{RT} \eta\right] + \frac{C_{II}}{2} \frac{[(k_2^0)^2 - (k_3^0)^2](k_2^0 + k_4^0)}{k_2^0 k_3^0 (k_1^0 + k_3^0)^2} \exp\left[-\frac{(2+\alpha)F}{RT} \eta\right] \quad (17)$$

После интегрирования и дальнейших преобразований получаем уравнение для спада потенциала

$$1 + \frac{t_{i_0}}{C_1} \frac{\alpha F}{RT} = \exp\left[\frac{\alpha F}{RT} (\eta_0 - \eta)\right] + A \exp\left[\frac{(1+\alpha)F}{RT} (\eta_0 - \eta)\right] - \\ - B \exp\left[\frac{(2+\alpha)F}{RT} (\eta_0 - \eta)\right], \quad (18)$$

где постоянные

$$A = \frac{\alpha}{1+\alpha} \left[ \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} + \frac{C_{II}}{C_1} \frac{k_1^0 k_2^0 - k_3^0 k_4^0}{(k_1^0 + k_3^0)^2} \right] \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_0\right), \quad (19)$$

$$B = \frac{\alpha}{2+\alpha} \frac{C_{II}}{C_1} \frac{k_1^0 k_2^0 - k_3^0 k_4^0}{(k_1^0 + k_3^0)^2} \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0} \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta_0\right) \quad (20)$$

При выводе уравнения (18) учтено, что исходное состояние электрода перед выключением тока соответствует обычно достаточно высоким  $\eta_0$ , поэтому для  $i_0$  в (18) является справедливым выражение (4). В этом случае на первом участке кривой спада величина  $\eta$  относительно высока, второй и третий члены правой части уравнения (18) практически равны нулю, и (18) переходит в обычное уравнение для спада потенциала (7).

Начиная с некоторого значения  $\eta$ , заметным становится отклонение от прямолинейной зависимости  $\eta$ ,  $\ln t$ , обусловленное влиянием двух последних членов в уравнении (18). Предэкспоненциальным постоянным в (18) справедливо неравенство  $B \ll A \ll 1$ . Следовательно, влияние второго члена в правой части (18) проявляется при относительно низких  $\eta$ , а третий член должен быть учтен лишь при очень низких  $\eta$ . Значение первого члена в этих условиях сравнительно небольшое. Можно ожидать, что на кривой спада имеется участок, для которого второй член имеет основное значение. Из уравнения (18) следует, что наклон прямой  $\eta$ ,  $\ln t$  в этом случае близок к  $RT/(1+\alpha)F$ .

Известно [1, 3], что при некоторых допущениях для низких  $\eta$  также получается значение наклона полулогарифмической поля-

ризационной кривой  $b = RT/(1 + \alpha)F$ . Однако можно показать, что такой наклон наблюдается при условии  $\exp \frac{F}{RT} (\eta_{\text{макс}} - \eta) \gg 1$ , что не выполнено для рассматриваемой при выводе уравнения (18) области перенапряжений ( $\eta > \eta_{\text{макс}}$ ). Таким образом подтверждается предположение [5] о том, что в случае изменения  $C$  по кривой спада в общем  $b \neq b'$ .

Для иллюстрации приводим на рисунке результаты расчета по уравнению (18) зависимости  $\eta$  от  $\lg t$ . Расчет выполнен при следующих значениях констант скорости:  $k_1^0 = 4 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_2^0 = 10^{-4}$ ,  $k_3^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ ,  $k_4^0 = 2 \cdot 10^{-7}$  и степеней заполнения поверхности:  $\Theta_0 = 0,29$ ,  $\Theta_1 = 0,89$ . По уравнению (13)  $\eta_{\text{макс}} = 0,02$  в, следовательно, уравнение (18) должно быть выполнено при  $\eta \geq 0,05$  в.

Для кривой спада на рисунке выбраны начальные параметры  $\eta_0 = 0,5$  в и  $i_0 = 0,178$  а/см<sup>2</sup>. Если  $C_H/C_1 = 100$  и  $\alpha = 0,5$ , то по выражениям (19) и (20)  $A = 1,34 \cdot 10^{-7}$  и  $B = 3,52 \cdot 10^{-16}$ .

Следовательно, если катодное выделение водорода является результатом протекания последовательных реакций разряда  $\text{H}_3\text{O}^+$  на свободной поверхности и электрохимической десорбции  $\text{H}_{\text{адс}}$ , то закономерности спада перенапряжения могут быть описаны с помощью уравнения зависимости  $\eta$  от  $t$  для широкого интервала  $\eta$  ( $\eta > \eta_{\text{макс}}$ ). Кривая спада перенапряжения имеет в данном случае два участка прямолинейной зависимости  $\eta$  от  $\ln t$  с различными коэффициентами  $b'$ . В литературе описаны состоящие из двух прямолинейных отрезков кривые спада перенапряжения анодного выделения кислорода [12].

Целесообразно провести вычисление  $C$  в области невысоких  $\eta$  при появлении значительных псевдоемкостей по кривым спада перенапряжения после переключения катодного тока на небольшой анодный ток  $i_a$  [10]. Приведенные в настоящей работе уравнения для заполнения поверхности  $\Theta$  и емкости  $C$  сохраняют силу и в этом случае, если при заряджении электрода стационарное состояние системы не нарушается. Область применения выведенных для описания спада потенциала уравнений (7), (18) зависит от отношения величины  $i_t$  при данном  $\eta$  к  $i_a$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Frumkin, A. N., Acta Physicochim. URSS, **7**, 475 (1937).
2. Gerischer, H., Mehl, W., Z. Elektrochemie, **59**, 1049 (1955).
3. Vetter, K. J., Z. Elektrochemie, **59**, 435 (1955);  
Vetter, K. J., Otto, D., Z. Elektrochemie, **60**, 1072 (1956).
4. Фрумкин, А. Н., Ж. физ. химии, **31**, 1875, (1957).
5. Conway, B. E., Gileadi, E., J. Chem. Phys., **39**, 3420 (1963); Can. J. Chem., **42**, 90 (1964).
6. Frumkin, A. N., Acta Physicochim. URSS, **18**, 23 (1943).
7. Паст, В. Э., Иофа, З. А., Ж. физ. химии, **33**, 1230 1959.

8. Паст, В., Тамм, Ю., Тунгел, С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37, (1968).
9. Лосодмаа, В., Мукс, Э., Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 15, (1968).
10. Паст, В. Э., Тамм, Ю. К., Тохвер, Л. В., Электрохимия, 5, 534 (1969).
11. Фрумкин, А. Н., Труды IV совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 135.
12. Conway, B. E., Bourgault, P. L., Can. J. Chem., 37, 292 (1959); Trans. Farad. Soc., 58, 593 (1962).

Поступила 14/X 1968.

## VÄLISE VOOLU KATKESTAMISELE JÄRGNEVA VESINIKU ÜLEPINGE LANGUSE TEOORIAST

V. Past

Resümee

Töö on pühendatud ülepinge languse seaduspärasuste teoreetilisele käsitlemisele juhul, kus vesiniku katoodne eraldumine toimub astmelises protsessis: vesinikiooni neutralisatsioon + aatomi elektrokeemiline desorptsioon. Vaadeldud juhu jaoks on tuletatud ülepinge languse võrrand, milles peegeldub vesiniku adsorptsiooni ja pseudomahtuvuse muutumine katoodpotentsiaali vähenedes. On näidatud, et languse seaduspärasuste alusel ja arvestades polarisatsiooni mõõtmiste andmeid võib teha järeldusi elektrodiprotsessi mehhanismi ja üksikstaadiumide kineetika suhtes.

## ON THE THEORY OF HYDROGEN OVERVOLTAGE DECAY AFTER SWITCHING OFF THE CURRENT

V. Past

Summary

The theory of the overvoltage decay curves has been studied in the case hydrogen evolution process consists of the ion neutralization and atom electrochemical desorption steps. A new equation of the overvoltage decay curve has been given to take into account the changes in hydrogen adsorption and in the value of the electrode capacity after the interruption of the current. It is shown that the conclusions of the mechanism of the electrode process and of the kinetic of single steps can be drawn on the basis of the potential decay curves and polarization data.

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ПО ИЗМЕРЕНИЮ СПАДА ПОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ ПРЕКРАЩЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В. Паст

Кафедра неорганической химии

Рассмотрены основные методы определения емкости двойного слоя и псевдоемкости электрода по кривым спада потенциала после выключения тока. Обсужден вопрос о выборе значения коэффициента  $b'$  в уравнении зависимости тока разряда от потенциала при вычислении псевдоемкости.

Метод определения емкости по кривым спада потенциала нашел широкое применение в практике лабораторных исследований. Названный метод, базирующийся на относительно простых измерениях, может быть использован в случае электродов, обладающих большой истинной поверхностью. Предпочтение следует отдавать данному методу также в связи с возможностью применения его к выяснению величины емкости двойного электрического слоя при высоких плотностях тока.

Уравнение кривой спада потенциала представляется обычно в виде зависимости измеряемого потенциала  $\varphi$  от времени  $t$ , прошедшего с момента выключения поляризующего тока. Нетрудно получить уравнение для спада тока разряда ионов на электроде со временем  $t$ .

Предполагаем, что электродный процесс, протекающий в условиях стационарной поляризации, продолжается и после ее прекращения со скоростью  $i$ , определяемой потенциалом согласно уравнению Тафеля

$$i = \exp \left( - \frac{\varphi + a'}{b'} \right), \quad (1)$$

где  $a'$  и  $b'$  — постоянные.

С другой стороны,

$$i = C \frac{d\varphi}{dt}, \quad (2)$$

где  $C$  — дифференциальная емкость электрода. Последнее уравнение можно переписать в виде

$$\frac{di}{i^2} = - \frac{dt}{Cb'} \quad (3)$$

Принимая, что величины  $C$  и  $b'$  являются постоянными, находим после интегрирования

$$i(t+t') = Cb' \quad (4)$$

где  $t'$  — постоянная интегрирования.

При  $t=0$  ток разряда равняется исходной плотности тока  $i_0$ , и по уравнению (4)

$$t' = \frac{Cb'}{i_0} \quad (5)$$

Таким образом, определение постоянной  $t'$  в настоящей работе соответствует приведенному раньше определению этой величины в уравнении спада потенциала [1, 2].

Из уравнения спада тока (4) следует, что в рассматриваемом случае ток разряда  $i$  является обратно пропорциональным времени  $t$ . «Соппротивление реакции разряда», определяемое как пропорциональное  $1/i$ , растет по мере спада потенциала линейно с увеличением  $t$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_0} + \frac{t}{Cb'} \quad (4a)$$

Легко видеть, что  $i$  уменьшается в два раза по сравнению с величиной исходного тока  $i_0$  в течение времени  $t'$

Подставляя (1) в выражение (4), получаем

$$\varphi = b' \ln(t+t') - b' \ln Cb' - a' \quad (6)$$

или

$$\varphi - \varphi_0 = b' \ln \left( \frac{i_0 t}{Cb'} + 1 \right), \quad (7)$$

где  $\varphi = \varphi_0$  при  $t=0$ . Уравнение кривой спада потенциала (7) обычно выводят непосредственно из уравнения (2), заменяя в нем  $i$  по (1) [3, 4].

Сравнение некоторых способов изображения кривой спада приведено на рис. 1 и 2. В более простом случае возможно графическое определение величин  $C$  и  $t'$

Коэффициент  $b'$  в уравнениях спада не всегда совпадает с коэффициентом наклона поляризационной кривой  $\varphi$ ,  $\ln i$  даже если  $C = \text{const}$  [5]. Обычно  $b'$  находят по наклону  $\varphi$ ,  $\ln t$ -прямой, если известны данные спада потенциала при достаточно

высоких  $t(t \gg t')$ , или по наклону  $\varphi$ ,  $\ln(t+t')$ -прямой, если независимым методом определено  $t'$

Рассмотрим некоторые способы расчета емкости электрода по данным измерения спада потенциала. Емкость двойного слоя

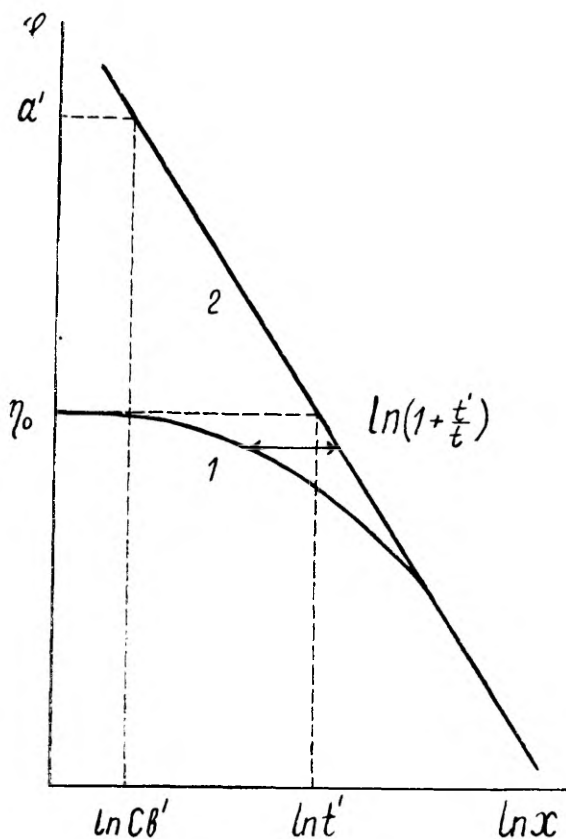


Рис. 1. Общий вид зависимости  $\varphi$  от  $\ln x$   $x=t$  (1) и  $x=t+t'$  (2).

$C_1$  в отсутствие эффектов, обуславливающих псевдоемкость, может быть найдена по одному из приведенных выше формул (2), (4) — (7)

По уравнению (2)

$$i_0 = C_1 \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)_{t=0} \quad (8)$$

Величину наклона  $\varphi$ ,  $t$ -кривой определяют по начальному участку кривой, где  $i \approx i_0$ . Можно показать, что погрешность вычисле-



ния  $C_1$  по выражению (8) не превышает 10%, если  $\varphi - \varphi_0 \leq 0,1b'$ . При таких измерениях требуется высокая чувствительность осциллографической установки. Следует также отметить, что в ряде случаев определение начального наклона кривой спада

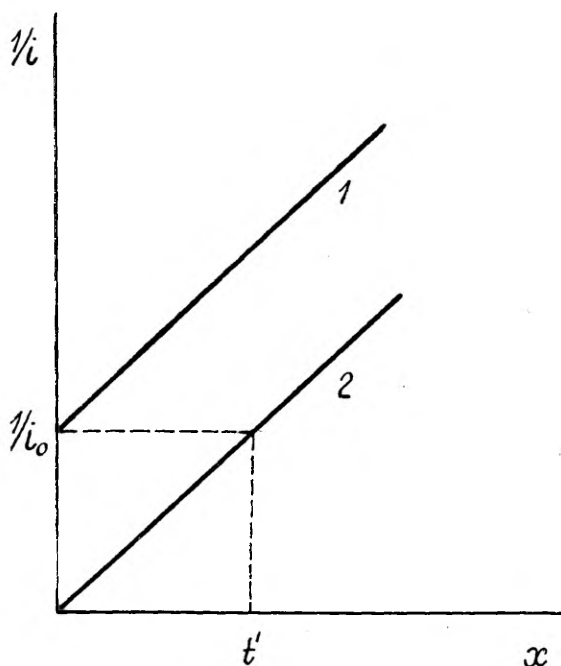


Рис. 2. Общий вид зависимости  $1/i$  от  $x$   $x=t$  (1)  
 $x=t+t'$  (2).

затруднено, вследствие заметной величины омического падения потенциала в растворе.

В некоторых случаях более удобным оказывается применение выражения

$$C_1 = 0,5i_0 \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)_{t=t'}^{-1} \quad (9)$$

В качестве дополнения можно привести еще следующий способ определения величин  $t'$  и  $b'$ , необходимых при вычислении  $C$  по уравнениям (4)—(7). По уравнению (6)

$$\frac{dt}{d\varphi} = \frac{t+t'}{b'} \quad (10)$$

Наклон прямой  $dt/d\varphi$ ,  $t$  равняется обратной величине  $b'$  а по длине отрезка на оси ординат можно найти  $t'$ . Практически удобнее заменить

$$\frac{dt}{d\varphi} \approx \frac{t_2 - t_1}{\varphi_2 - \varphi_1} \quad \text{и} \quad t \approx \frac{t_1 + t_2}{2}$$

Такая замена оправдана в пределах допустимой ошибки 5% при условии  $(t_2 - t_1) < 1,2(t_1 + t')$  [6].

Необходимыми условиями отсутствия на катодно поляризованном электроде электрохимически активных веществ, могущих стать источниками электронов после размыкания внешней цепи, является постоянство  $C$  по достаточно длинной кривой спада и совпадение  $C$  с величиной  $C_1$  во всем интервале изменения  $\varphi$ . Следует отметить, что невыполнение условия  $C = \text{const}$  при разных  $i_0$  или несоответствие коэффициента  $b'$  коэффициенту  $b$  еще не служит однозначным доказательством накопления на электроде электрохимически активных компонентов [5].

Если  $i_1$  обозначает ток разряда ионов после прерывания внешнего тока и  $i_2$  — ток ионизации электрохимически активных веществ, то ток заряжения двойного слоя равен

$$C_1 \frac{d\varphi}{dt} = i_1 - i_2. \quad (11)$$

Вычисление емкости в рассматриваемом случае по уравнениям, выведенным при предположении, что  $i_2 = 0$ , дает значения  $C$ , отличающиеся от  $C_1$  на величину  $\Delta C$ .  $\Delta C$  служит мерой адсорбции на электроде электрохимически активных компонентов и, тем самым, является важной величиной, характеризующей механизм электродного процесса [7].

Был предложен [8] способ вычисления  $C$  по отдельным достаточно коротким участкам кривой спада по уравнению

$$C = \frac{i_0(t_2 - t_1)}{b'} \left( \exp \frac{\Delta\varphi_2}{b'} - \exp \frac{\Delta\varphi_1}{b'} \right)^{-1}, \quad (12)$$

где  $\Delta\varphi_1$  и  $\Delta\varphi_2$  — значения спада потенциала по прошествии времени  $t_1$  и  $t_2$  после выключения тока. При изменении  $C$  по кривой спада наклон кривой  $d\varphi/d \ln t$ , в общем, также не остается постоянным. Поэтому при применении уравнения (12) возникают существенные трудности в связи с выбором правильного значения  $b'$ .

В предыдущей статье [9] нами было показано, что в области потенциалов, где происходит изменение поверхностной концентрации адсорбированного водорода, на кривой спада перенапряжения имеется участок с наклоном  $d\varphi/d \ln t = \frac{RT}{(1+\alpha)F}$ , причем при высоких катодных потенциалах  $d\varphi/d \ln t = RT/\alpha F$ . Такая

форма кривой спада качественно соответствует экспериментальным данным [10]. Можно убедиться в том, что истинные значения pseudocapacitance получаются по уравнению (12), если  $b'$  в аргументе экспоненциальной функции считать равным  $RT/\alpha F$  для всего интервала  $\varphi$ .

По уравнениям (18) и (20) в [9] для упомянутого выше участка кривой спада можно написать

$$\frac{t_{i0}}{C_1} \frac{\alpha F}{RT} \approx A \exp \left[ \frac{(1+\alpha)F}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right]$$

или

$$t_{i0} \frac{(1+\alpha)F}{RT} \approx \left[ C_H \frac{k_1^0 k_2^0}{(k_1^0 + k_3^0)^2} \exp \left( \frac{F}{RT} g \right) \right] \exp \frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_0), \quad (13)$$

если учесть, что в данном случае выполнены следующие условия:

$$t \gg \frac{t_0}{C_1} \frac{\alpha F}{RT}, \quad C_H \gg C_1, \quad k_1^0 k_2^0 \gg k_3^0 k_4^0.*$$

Выражение в квадратных скобках уравнения (13) представляет собой pseudocapacitance. Такое же выражение получается из уравнения (15) в [9] после введения условий  $C_H \gg C_1$  и  $\varphi_{\max} \gg \varphi$ .

Использование значения  $b' = RT/(1+\alpha)F$  в экспонентах уравнения (12) привело бы к исчезновению pseudocapacitance в результатах расчета.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Grahame, D. C., J. Phys. Chem., **57**, 257 (1953).
2. Morley, H. B., Wetmore, F. E. W., Can. J. Chem., **34**, 359 (1956).
3. Armstrong, G., Butler, J. A. V., Trans. Farad. Soc., **29**, 1261 (1933).
4. Frumkin, A. N., Acta Physicochim. URSS, **18**, 23 (1943).
5. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Электрохимия, **1**, 602 (1965); Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 76 (1966).
6. Milner, P. C., J. Electrochem. Soc., **107**, 343 (1960).
7. Conway, B. E., Gileadi, E., J. Chem. Phys., **39**, 3420 (1963).
8. Паст, В. Э., Иофа, З. А., Ж. физ. хими, **33**, 913 (1959).
9. Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 3 (1969).
10. Лоодмаа, В., Мукс, Э., Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 15 (1968).

Поступила 14/X 1968.

\* Обозначения см. в [9].

# **ELEKTROODIDE MAHTUVUSE MÄÄRAMISEST POLARI- SEERIMISE KATKESTAMISELE JÄRGNEVAST POTENTSIAALI LANGUSE MÕÕTMISEST**

**V. Past**

**R e s ü m e e**

On vaadeldud elektroodi elektrilise kaksikkihi mahtuvuse ja pseudomahtuvuse määramise põhilisi meetodeid potentsiaali languse kõverate alusel. Käsitletakse kaksikkihi tühjenemisvoolu potentsiaalset sõltuvuse võrrandi koefitsiendi  $b'$  valiku küsimusi pseudomahtuvuse arvutamisel.

## **ON THE DETERMINATION OF CAPACITY OF ELECTRODES FROM THE MEASUREMENT OF POTENTIAL DECAY AFTER INTERRUPTION OF THE CURRENT**

**V. Past**

**S u m m a r y**

The fundamental methods of the determination of the electrical double layer capacity and the pseudocapacity by the potential decay curves have been examined. Some special problems of the calculation of the pseudocapacity have been discussed.

## ФОРМА ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ КРИВОЙ И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Рассмотрен вопрос о форме кривой зависимости перенапряжения катодного выделения водорода от логарифма плотности поляризующего тока в связи с возможным изменением механизма десорбции атомарного водорода при повышении перенапряжения. Найдено, что в случае однородной поверхности переход от рекомбинационного удаления водорода к электрохимической десорбции обуславливает уменьшение наклона в переходной части поляризационной кривой в среднем на 10%. Энергетическая неоднородность поверхности может значительно увеличить разницу в значениях наклона разных участков поляризационной кривой. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными, полученными для никелевого электрода в щелочных растворах.

Зависимость перенапряжения выделения водорода  $\eta$  на никеле в щелочных растворах от плотности катодного тока  $i$  характеризуется несколько более низким значением тафелевского коэффициента  $b$  по сравнению с полученными для рассматриваемого процесса на ряде других металлов. Имеются экспериментальные данные, показывающие, что в некоторых случаях коэффициент  $b$  не сохраняет постоянного значения во всем интервале прямолинейной зависимости  $\eta$  от  $\lg i$  [1, 2]. Было отмечено уменьшение  $b$  при перенапряжениях  $\eta > 0,2$  в случае активированных никелевых электродов [2]. Макрайдес [2], который впервые обратил внимание на это явление, предположил, что уменьшение  $b$  может быть обусловлено включением новой реакции или изменением энергии адсорбции водорода при высоких заполнениях поверхности. Однако более детально этот вопрос ранее не рассматривался.

В предыдущей работе [3] нами было показано, что уменьшение наклона поляризационной кривой наблюдается как в случае

электродов с механически зачищенной поверхностью, так и на химически полированных электродах. Понижение наклона начинается для механически зачищенных электродов при  $\eta = 0,17 - 0,18$  в, а в случае полированных электродов при  $\eta = 0,14 - 0,18$  в. Было выдвинуто предположение, что уменьшение наклона  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой может быть вызвано изменением механизма десорбции атомарного водорода с поверхности никелевого электрода. При низких перенапряжениях основная часть образовавшегося атомарного водорода удаляется путем рекомбинации, а при более высоких перенапряжениях — преимущественно путем электрохимической десорбции. В этом случае наклон поляризационной кривой зависит, кроме величины коэффициента переноса  $\alpha$ , еще от изменения заполнения поверхности адсорбированным водородом ( $\Theta$ ) и от доли участия электрохимической десорбции в процессе удаления образовавшегося в стадии разряда атомарного водорода ( $\delta$ ). Кривая перенапряжения описывается уравнением

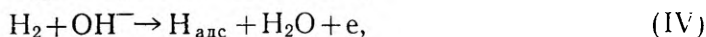
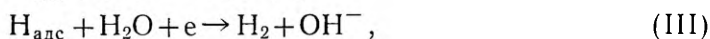
$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln(1 - \Theta) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(1 + \delta) \quad (1)$$

и имеет наклон

$$\frac{\partial \eta}{\partial \ln i} = \frac{RT}{\alpha F} + \frac{RT}{\alpha F} \frac{1}{1 - \Theta} \frac{d\Theta}{d \ln i} - \frac{RT}{\alpha F} \frac{1}{1 + \delta} \frac{d\delta}{d \ln i}. \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что рост  $\Theta$  с увеличением плотности поляризующего тока, в общем, повышает наклон поляризационной кривой. Поэтому уменьшение  $b$ , вызванное включением электрохимической десорбции, может проявиться только в случае, когда  $\Theta$  увеличивается лишь немного или уменьшается с возрастанием  $i$ .

Рассмотрим несколько подробнее возможности изменения механизма десорбции атомарного водорода. При катодном выделении водорода на электроде в щелочных растворах возможны следующие процессы:



При постоянном составе раствора скорости этих реакций  $v_i$  на однородной поверхности можно выразить следующим образом [4]:

$$\begin{aligned}
v_1 &= k_1(1 - \Theta) = k_1^0 e^{\alpha_1 F \tau_1 / RT} (1 - \Theta), \\
v_2 &= k_2 \Theta = k_2^0 e^{-\beta_1 F \tau_1 / RT} \Theta, \\
v_3 &= k_3 \Theta = k_3^0 e^{\alpha_2 F \tau_1 / RT} \Theta, \\
v_4 &= k_4(1 - \Theta) = k_4^0 e^{-\beta_2 F \tau_1 / RT} (1 - \Theta), \\
v_5 &= k_5^0 \Theta^2, \\
v_6 &= k_6^0 (1 - \Theta)^2.
\end{aligned}$$

где  $k_i$  — значения констант скоростей реакций и  $\alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2 = 1$ .

Заполнение поверхности электрода атомарным водородом при равновесном потенциале  $\Theta_0$  определяется соотношением констант скоростей прямых и обратных реакций

$$\frac{\Theta_0}{1 - \Theta_0} = \frac{k_1^0}{k_2^0} = \frac{k_4^0}{k_3^0} = \sqrt{\frac{k_6^0}{k_5^0}} \quad (3)$$

Для расчета  $\Theta$  при катодных потенциалах воспользуемся условием стационарности

$$v_1 + v_4 + v_6 - v_2 - v_3 - v_5 = 0. \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) выражения для скоростей реакций, получаем квадратное уравнение по  $\Theta$ , при помощи которого можно рассчитать заполнение поверхности при любом перенапряжении.

На основании кинетических уравнений можно убедиться в том, что полученные ранее экспериментальные данные о характере зависимости  $\eta$  от  $\lg i$  и емкости электрода, вычисленной по кривым спада перенапряжения после выключения катодной поляризации, от  $\eta$  могут быть объяснены, если исходить из предположения, что различие в значениях констант скоростей  $k_1$  и  $k_3$  не очень велико и  $k_1 \gtrsim k_3$ . Если, наоборот, считать, что  $k_1 \ll k_3$ , то вероятным является адсорбционно-электрохимический механизм [5]. В этом случае стадия разряда протона на свободной от адсорбированного водорода поверхности практически не играет роли в процессе катодного выделения водорода и  $\Theta$  имеет высокое и практически постоянное значение.

Проведенные расчеты показывают, что уменьшение наклона более значительно, если  $\Theta_0$  мало. Рассмотрим в качестве примера вариант расчета, в котором были выбраны следующие начальные условия: равновесное заполнение  $\Theta_0 = 0,01$ , предельное заполнение  $\Theta_l = 0,2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta_1 = \beta_2 = 0,5$ ;  $\eta' = \eta/2,3$   $\frac{RT}{\alpha F} = \eta/0,116$ .

Таблица

$\eta$	$\Theta$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$i$
0	0,01	$10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6}$	0
0,3	0,0195	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
0,6	0,031	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
1,0	0,048	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
1,6	0,087	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$
2,0	0,117	$8,83 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-9}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
2,6	0,16	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,92 \cdot 10^{-3}$
3,0	0,18	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$
3,6	0,19	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$5,75 \cdot 10^{-8}$	$3,04 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$6,28 \cdot 10^{-2}$
4,0	0,197	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$



Построенная по этим данным поляризационная кривая представлена на рисунке 1. Уменьшение наклона  $b$  более заметно в области перенапряжений 0,1—0,2 в ( $b=0,100$  в). При более высоких перенапряжениях  $b$  возрастает и достигает значения 0,116 в при  $\eta=0,4$  в. Общий ход рассчитанной  $\eta, \lg i$ -кривой (рис. 1) соответствует экспериментальным данным (см. рис. 2),

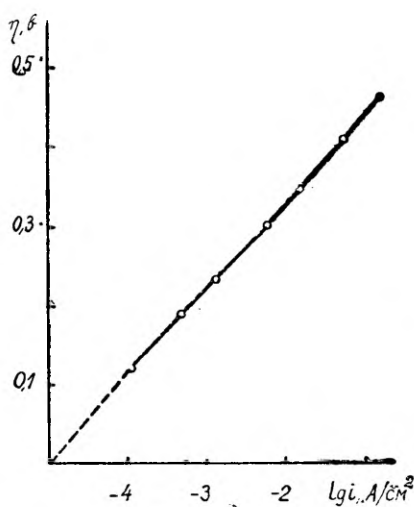


Рис. 1. Рассчитанная поляризационная кривая.

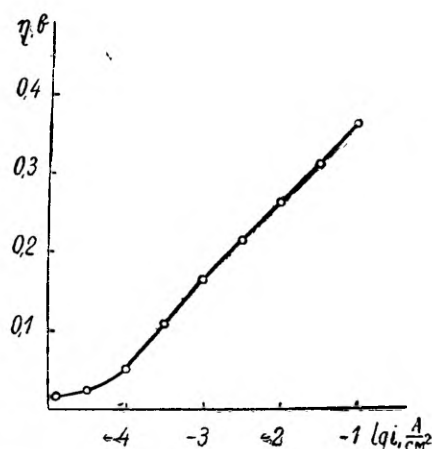


Рис. 2. Экспериментальная кривая перенапряжения выделения водорода на никеле в 0,5 N растворе KOH.

однако изменение  $b$  на опыте выражено более ярко. Рост заполнения  $\Theta$  по мере повышения  $\eta$  также наблюдается экспериментально [3, 6]. Проведенный анализ показывает, что при сделанных допущениях изменение механизма десорбции адсорбированного водорода уменьшает наклон поляризационной кривой лишь на 10%.

Перейдем теперь к рассмотрению влияния неоднородности поверхности. Есть основания предполагать, что на никеле существует два рода участков поверхности с разными энергетическими свойствами [6, 7]. Возможно, что на разных участках катода выделение водорода происходит по разным механизмам, причем переход адсорбированного водорода с одних центров на другие затруднен [6]. Предположим, что на некоторой части поверхности энергия адсорбции водорода значительно превышает энергию адсорбции на остальной части поверхности и скорость выделения водорода на первой части поверхности определяется ре-

комбинацией атомов водорода (V) На остальной поверхности происходит разряд протонов на свободной поверхности (I) с последующей электрохимической десорбцией (III) Если считать, что равновесное заполнение первой части поверхности значительно  $\Theta_0^1 \approx 0,5-0,7$ , то скорость выделения водорода на этой части меньше зависит от перенапряжения по сравнению со второй частью поверхности. Можно подобрать такое соотношение констант скоростей, что при невысоких перенапряжениях основной вклад в общий ток дает первая часть поверхности. С повышением перенапряжения все большее значение приобретает вторая часть поверхности и, начиная с некоторого перенапряжения, практически весь процесс происходит на этой части поверхности. При этом на  $\eta$ ,  $\lg i$ -зависимости наблюдается переход от высокого наклона к более низкому. Наклон на нижней части поляризационной кривой зависит от  $\Theta$  и относительной величины первой части поверхности. Наклон второй части поляризационной кривой определяется в основном значением  $\alpha$ . Если предположить, что  $\alpha \approx 0,6$ , то получаем коэффициент  $b$ , близкий по величине к экспериментальному.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Makrides, A., J. Electrochem. Soc., **109**, 977 (1962).
2. Weininger, J. L., Breiter, M. W., J. Electrochem. Soc., **111**, 707 (1964).
3. Паст, В., Тамм, Ю., Тунгел, С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
4. Фрумкин, А. Н., Ж. физ. химии, **31**, 1875 (1957).
5. Кришталлик, Л. И., Ж. физ. химии, **33**, 1715 (1959); **34**, 117 (1960).
6. Луковцев, П., Левина, С., Ж. Физ. химии, **21**, 599 (1947).
7. Луковцев, П., Ж. физ. химии, **21**, 589 (1947).

Поступила 31/X 1968.

### POLARISATSIOONIKÕVERA KUJU JA VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE MEHCHANISM NIKLIL LEELISELISES LAHUSES

J. Tamm, V. Past

Resümee

Analüüsiti vesiniku katoode eraldumise ülepinge kõvera kuju seoses atomaarse vesiniku desorptsiooni mehhanismi võimaliku muutumisega ülepinge kasvades. Leiti, et ühtlase pinna korral ülemine vesiniku rekombinatsiooniliselt eraldumiselt elektro-keemilisele desorptsioonile põhjustab polarisatsioonikõvera tõusu vähenemise ülemineku kvalas 10% võrra. Pinna energaetiline eba-

ühtlus võib märgatavalt suurendada polarisatsioonikõverate eri alade tõusude erinevust. Arvutuste tulemusi võrreldi eksperimentaalsete andmetega, mis on saadud niklil leeliselises lahuses.

## **THE FORM OF POLARIZATION CURVE AND THE MECHANISM OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION AT NICKEL IN ALKALINE SOLUTION**

**J. Tamm, V. Past**

### **S u m m a r y**

The changes in the form of the polarization curve in connection with the possible changing of the mechanism of the desorption reaction of atomic hydrogen have been studied. For the homogenous surface a decrease of the Tafel slope in transition region on 10% was found to correspond to the transition from recombination mechanism to electrochemical desorption mechanism. If one takes into consideration the energetic heterogeneity of the surface the difference in the values of the Tafel slope for different parts of the polarization curve may be considerably greater. The results of calculation have been compared with the experimental data obtained for hydrogen overvoltage at nickel in alkaline solution.

## О КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СЕРЕБРЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Ю. Тамм, Л. Тохвер, В. Паст  
Кафедра неорганической химии

Методом гальваностатических кривых переключения тока изучено накопление во время катодной поляризации электрохимически активных веществ на серебряном электроде в щелочных растворах. На основе полученных экспериментальных данных об адсорбции водорода на катоде проведены расчеты констант скоростей электрохимических реакций, участвующих в процессе катодного выделения водорода. Показано, что в определенных условиях лимитирующей стадией катодного выделения водорода на серебре в щелочных растворах является электрохимическая десорбция атомарного водорода, образовавшегося в стадии разряда молекул воды.

Вопросы механизма катодного выделения водорода на серебре рассматривались в ряде работ [1—6]. Было показано, что в кислых растворах лимитирующей стадией является нейтрализация иона водорода [5], которая при низких перенапряжениях происходит безбарьерно [4]. В щелочных растворах, наряду с разрядом протона на серебре, происходит разряд щелочного катиона с образованием интерметаллических соединений [7]. Это существенно осложняет исследование закономерностей катодного выделения водорода на серебре в щелочной среде [6, 8, 9].

Целью настоящей работы является уточнение некоторых закономерностей процесса выделения водорода на серебре в щелочных растворах. На основе представлений, развитых в [10], сделана попытка рассчитать кинетические параметры изучаемого процесса.

### Методика и результаты измерения

Основная часть измерений была произведена в 0,5 *N* растворах КОН и NaOH, приготовленных из щелочи марки «х.ч.» и очищенных катодно на серебряных электродах в течение 40 часов

при перемешивании раствора пропусканием водорода. Исследование влияния pH раствора проводилось на одном электроде. Растворы сменялись в последовательности 1 *N* KOH; 0,01 *N* KOH + 0,9 *N* K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,3 *N* KOH + 0,7 *N* K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> готовился из прокаленной соли марки «ос. ч.» и подвергался катодной очистке на серебряном электроде в течение 12—15 часов. Серебряные электроды из проволоки диаметров 1,5 мм марки Ср 99,99 перед измерением травились в 1:1 растворе HNO<sub>3</sub> и полоскались бидистиллированной водой. Затем поверхностный слой электрода снимался кварцевым порошком, электрод кипятился в ~ 2 *N* растворе KOH и после промывания бидистиллятом вводился в измерительную ячейку. Кривые перенапряжения снимались в начале и конце опыта. Величина истинной поверхности электрода определялась по начальным участкам кривых спада перенапряжения после выключения катодной поляризации. Определение количества электрохимически активных веществ, накапливающихся на электроде во время катодной поляризации, производилось при помощи гальваностатических кривых переключения тока.

Основные принципы последнего метода заключаются в следующем. После отключения катодного тока на электрод немедленно накладывается сравнительно небольшой анодный ток  $i_a$ . Изменение потенциала электрода во времени описывается выражением

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{C} (i + i_a) \quad (1)$$

где  $C$  — емкость электрода,  $i$  — скорость разряда протонов, определяющаяся уравнением Тафеля

$$i = i_n \exp \left[ -\frac{1}{b} (\varphi - \varphi_n) \right], \quad (2)$$

где  $i_n$  — катодный ток в момент переключения  $t=0$ ,  $\varphi_n$  — потенциал электрода при токе  $i_n$ ,  $b$  — постоянная. Если величину  $C$  считать постоянной, то после интегрирования уравнения (1) можно написать выражение для зависимости  $\varphi$  от  $t$  в виде

$$\frac{i_a t}{Cb} = \ln \left[ 1 + \frac{i_a}{i_n} \exp \frac{1}{b} (\varphi - \varphi_n) \right] - \frac{i_a}{i_n} \quad (3)$$

При условии  $\frac{i_n}{i_a} \gg \exp \frac{1}{b} (\varphi - \varphi_n)$  выражение (3) переходит в обычное уравнение кривой спада потенциала после выключения тока

$$\frac{i_n t}{Cb} + 1 = \exp \frac{1}{b} (\varphi - \varphi_n) \quad (4)$$

а для достаточно больших  $t$  выполняется условие  $\varphi > a + b \ln i_a$ , где  $a$  — постоянная в уравнении Тафеля, и выражению (3) можно придать форму

$$\varphi = \frac{i_a}{C} t - (a + b \ln i_a) \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) следует, что начальная часть кривой переключения тока совпадает с кривой спада ( $i_a = 0$ ), а в области достаточно низких катодных потенциалов кривая переключения эквивалентна кривой заряжения катодно поляризованного электрода.

При вычислении по кривым переключения тока емкости электрода  $C$ , которая может зависеть от потенциала, целесообразно пользоваться уравнением кривой переключения в другом виде. Принимая, что емкость  $C$  можно считать постоянной в достаточно узком интервале изменения потенциала от  $\varphi_1$  до  $\varphi_2$ , соответствующих времени  $t_1$  и  $t_2$ , после интегрирования уравнения (1) и некоторых преобразований получаем

$$C = \frac{i_a(t_2 - t_1)}{\varphi_2 - \varphi_1 + A}, \quad (3)$$

где  $A = b \ln \frac{i_a + i_n \exp \frac{\varphi_n - \varphi_2}{b}}{i_a + i_n \exp \frac{\varphi_n - \varphi_1}{b}}$

Типичная  $C, \varphi$ -кривая серебряного электрода, рассчитанная по уравнению (3) из кривой переключения тока при  $\varphi = -0,3$  в и  $i_a = 5 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>, изображена на рис. 1. На  $C, \varphi$ -кривой наблюдается максимум псевдоемкости при потенциале  $\varphi_{\text{макс}} = -0,07 \pm 0,02$  в. Изменение  $i_a$ , т. е. скорости изменения потенциала практически не влияет на форму  $C, \varphi$ -кривой и лишь сдвигает максимум в сторону анодных потенциалов на 20 мВ при десятикратном увеличении  $i_a$ .

Количество электрохимически активного вещества  $Q_1$  определялось по площади под максимумом на  $C, \varphi$ -кривой. Оказалось, что  $Q_1$  практически не изменяется в интервале изменения  $\varphi_n$  от  $-0,2$  в до  $-0,5$  в и не зависит от времени поляризации электрода при  $\varphi_n = -0,2$  —  $-0,4$  в. Заполнение поверхности  $\Theta$ , рассчитанное по значениям  $Q_1$ , имело среднее значение  $0,27 \pm 0,03$ .

Продолжительная поляризация электрода при  $\varphi_n < -0,4$  в вызывает увеличение емкости при  $\varphi < -0,15$  в и появление второго максимума (рис. 2). Высота этого максимума существенно зависит от времени и потенциала предварительной поляризации. При изменении рН раствора потенциал первого максимума сдвигается в такой же мере, как и потенциал равновесного водо-

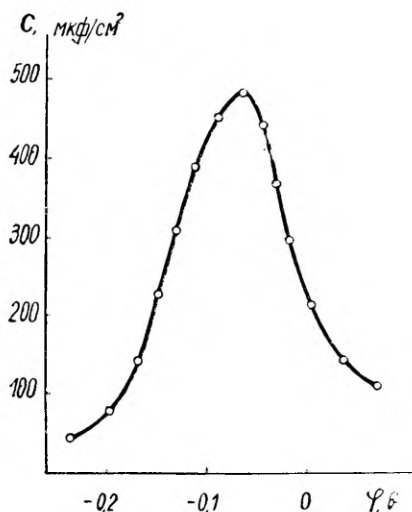


Рис. 1.  $C, \varphi$ -кривая серебряного электрода в 0,5 N KOH;  $\varphi_n = -0,3$  в;  $i_a = 5 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>.

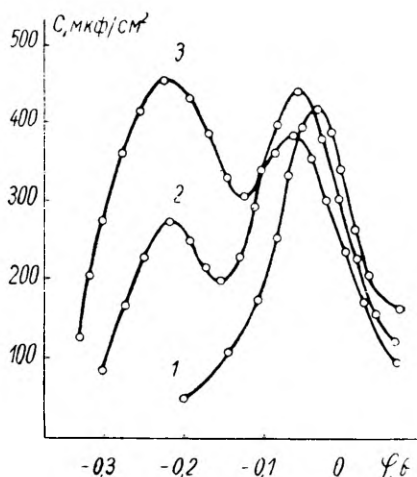


Рис. 2. Влияние потенциала и времени поляризации  $t$  на емкость серебряного электрода в 0,5 N KOH;  $i_a = 5 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup>. 1.  $\varphi_n = -0,3$  в,  $t = 5$  мин; 2.  $\varphi_n = -0,4$  в,  $t = 10$  мин; 3.  $\varphi_n = -0,5$  в,  $t = 20$  мин.

родного электрода, т. е. этот максимум находится при постоянном перенапряжении. Потенциал второго максимума, однако, не связан столь однозначно с изменением рН раствора. Перенапряжение выделения водорода заметно не зависит от рН раствора в исследованной области рН=12,2—13,8.

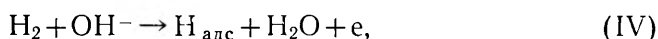
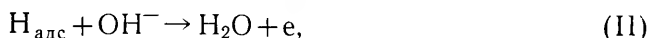
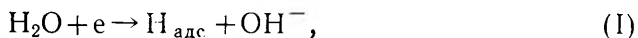
### Обсуждение

Существование различий во влиянии потенциала и особенно времени поляризации, а также рН раствора на величины и потенциалы максимумов на  $C, \varphi$ -кривых указывает на их разное происхождение. По всей вероятности, максимум pseudocapacitance при потенциалах  $-0,05$ — $-0,09$  в связан с ионизацией электрохимически активного водорода, а второй максимум при  $\varphi \approx -0,2$  в — с разложением интерметаллического соединения. Поэтому те  $C, \varphi$ -кривые, на которых не наблюдается второго максимума, можно считать относящимися только к процессу катодного выделения водорода и их можно использовать для уточнения кинетики и механизма этого процесса.

Наличие электрохимически активного водорода на поверхности серебра свидетельствует о некоторой заторможенности

десорбции атомарного водорода. Если иметь в виду симметричную форму и расположение максимума  $C, \varphi$ -кривой [11], а также данные, характеризующие адсорбционные свойства серебра по отношению к водороду [12], то можно предположить, что основная роль в удалении адсорбированного водорода принадлежит реакции электрохимической десорбции, а не рекомбинации атомов водорода. В этом случае на основе кинетических уравнений можно рассчитать параметры, определяющие кинетику отдельных стадий процесса катодного выделения водорода на серебре в щелочных растворах.

На электроде могут протекать следующие процессы:



скорости которых описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$v_1 = k_1^0 e^{\alpha_1 F \tau_1 / RT} (1 - \Theta),$$

$$v_2 = k_2^0 e^{-\beta_1 F \tau_1 / RT} \Theta,$$

$$v_3 = k_3^0 e^{\alpha_2 F \tau_1 / RT} \Theta,$$

$$v_4 = k_4^0 e^{-\beta_2 F \tau_1 / RT} (1 - \Theta),$$

где  $k_i^0$  — константы скорости при перенапряжении  $\eta=0$ ,  $\alpha, \beta$  — коэффициенты переноса. В дальнейшем предполагаем, что  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  и  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ .

При высоких перенапряжениях обратных реакций можно не учитывать, и тогда катодный ток  $i$

$$i = [k_1^0 (1 - \Theta) + k_3^0 \Theta] e^{\alpha F \tau_1 / RT}, \quad (4)$$

причем заполнение поверхности  $\Theta$  равняется предельному  $\Theta_l$

$$\Theta_l = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_3^0} \quad (5)$$

Учитывая (5), уравнение (4) можно переписать

$$i = 2k_3^0 \Theta_l \exp \frac{\alpha F}{RT} \eta,$$



откуда

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln 2 k_3^0 \Theta_l. \quad (6)$$

При сравнении последнего выражения с уравнением Тафеля

$$\eta = a + b \ln i$$

выявляется, что

$$a = - \frac{RT}{\alpha F} \ln 2 k_3^0 \Theta_l. \quad (7)$$

Из этого выражения можно получить значение  $k_3^0$ . В наших опытах  $a = 0,87$  в,  $b = 0,115$  в,  $\Theta_l = 0,27$  и  $k_3^0 = 5 \cdot 10^{-8}$  а/см<sup>2</sup>. Величину  $k_1^0$  определяем теперь при помощи выражения (5), получая  $k_1^0 = 2 \cdot 10^{-8}$  а/см<sup>2</sup>.

Для расчета  $k_2^0$  воспользуемся координатами максимума на С, ф-кривой. Потенциал максимума связан с константами скоростей следующим образом [10]:

$$\varphi_{\text{макс}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{k_2^0 + k_4^0}{k_1^0 + k_3^0}. \quad (8)$$

Имеющуюся в этом выражении сумму  $k_2^0 + k_4^0$  можно считать равной  $k_2^0$ , поскольку  $k_4^0 \ll k_2^0$ . Это вытекает из следующих соображений. Поскольку равновесное заполнение поверхности серебра атомарным водородом  $\Theta_0$  весьма невелико  $\Theta_0 \ll \Theta_l$ , то  $k_4 < k_3$ , так как

$$\Theta_0 = \frac{k_4^0}{k_3^0 + k_4^0} = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0}. \quad (9)$$

Далее, учитывая, что  $k_2 > k_3$ , имеем право предположить, что  $k_2^0 \gg k_4^0$ . Экспериментальное значение  $\varphi_{\text{макс}} = -0,07$  в и тогда  $k_2^0 = 1 \cdot 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup>. Из выражения (9) получаем равновесное заполнение  $\Theta_0 = 0,02$  и  $k_4^0 = 1 \cdot 10^{-9}$ . Таким образом, мы видим, что  $k_2^0$  действительно превышает  $k_4^0$  на несколько порядков.

Из проведенного нами расчета следует, что все результаты о перенапряжении водорода и состояния поверхности серебра находят свое истолкование в рамках механизма электрохимической десорбции, а константы скорости отдельных стадий процесса катодного выделения водорода на серебре в щелочной среде удовлетворяют неравенство

$$k_2^0 \gg k_3^0 > k_1^0 \gg k_4^0$$

В этом случае энергия активации электрохимической десорбции оказывается меньше энергии активации разряда ( $k_1^0 < k_3^0$ ), но все же при малых перенапряжениях сильнее заторможенной является стадия десорбции, так как  $k_2^0 > k_3^0$ . Ранее Фрумкин [13] было высказано предположение, что аналогичное соотношение между константами скорости объясняет экспериментальные данные, полученные при изучении влияния подвода дополнительных количеств атомарного водорода на потенциал катодно поляризованных железа и никеля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ammar, I. A., Awad, S. A., J. Phys. Chem., **60**, 1290 (1956).
2. Devanathan, M. A. V., Bockris, J. O'M., Mehl, W., J. Electroanal. chem. **1**, 143 (1959).
3. Лоодмаа, В. Р., Паст, В. Э., Хага, М. Э., Электрохимия, **2**, 927 (1966).
4. Быстров, В. И., Кришталек, Л. И., Электрохимия, **3**, 1499 (1967); **4**, 233 (1968).
5. Лейкис, Д. И., Александрова, Д. П., Электрохимия, **3**, 865 (1967).
6. Александрова, Д. П., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968. стр. 25.
7. Кабанов, Б. Н., Лейкис, Д. И., Киселева, И. Г., Астахов, И. И., Александрова, Д. П., Докл. АН ССР, **144**, 1085 (1962).
8. Кабанов, Б. Н., Астахов, И. И., Киселева, И. Г. Успехи химии, **34**, 1813 (1965).
9. Лоодмаа, В., Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та вып. 219, **3** (1968).
10. Лоодмаа, В., Мукс, Э., Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, **15** (1968).
11. Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та (настоящий выпуск).
12. Гилеади, Е., Конуэй, Б. Е., Современные аспекты электрохимии. Изд. Мир, М., 1967, стр. 393.
13. Трепвел, Б., Хемосорбция. ИЛ, М., 1958.
14. Фрумкин, А. Н., Ж. физ. химии, **31**, 1875 (1957).

Поступила 31/X 1968.

## VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE KINEE- TILISTEST PARAMETRITEST HÕBEDAL LEELISELISTES LAHUSTES

J. Tamm, L. Tohver, V. Past

Resümee

Galvanostaatiliste ümberlülituskõverate meetodil uuriti elektro-keemiliselt aktiivsete ainete kogunemist hõbeelektroodil katoode polariseerimise käigus leeliselistes lahustes. Vesiniku adsorptiooni kohta saadud eksperimentaalsete andmete alusel arvutati vesiniku katoodsest eraldumisest osavõtvate elektrokeemiliste

reaktsioonide kiiruskonstandid. Näidati, et teatud tingimustel on hõbedal leeliselistes lahustes vesiniku katoodse eraldumise limiteerivaks staadiumiks vee molekulide neutralisatsioonil tekkinud atomaarse vesiniku elektrokeemiline desorptsioon.

## **ON THE KINETIC PARAMETERS OF THE HYDROGEN CATHODIC EVOLUTION ON SILVER IN ALKALINE SOLUTIONS**

**J. Tamm, L. Tohver, V. Past**

### **S u m m a r y**

The accumulation of the electrochemically active substances on silver in alkaline solutions during the cathodic polarization has been studied by means of galvanostatic transients method. On the basis of the experimental data obtained for adsorption of atomic hydrogen on silver the rate constants of the electrochemical reactions taking part in cathodic hydrogen evolution have been calculated. It was shown that in certain conditions the rate determining step of the cathodic hydrogen evolution on silver in alkaline solutions is the electrochemical desorption of the atomic hydrogen formed by discharge of proton from water molecule.

## К ВОПРОСУ О ПЕРЕНАПРЯЖЕНИИ ВОДОРОДА НА СУРЬМЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

К. Пуннинг, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Измерено перенапряжение выделения водорода на сплавленном сурьмяном электроде в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что кривая зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока состоит из двух участков. На верхнем участке значение постоянных уравнения Тафеля составляет  $a=0,97$  в и  $b=0,12$  в, а на нижнем  $b=0,075$  в. Зависимость перенапряжения на верхнем участке кривой от состава кислого раствора соответствует выводам теории замедленного разряда. Изучение состояния поверхности не позволяет обнаружить на сурьмяном катоде электрохимически активный водород.

Данные о катодном выделении водорода на сурьме в кислой среде весьма неполные. Перенапряжение водорода  $\eta$  на электроосажденной сурьме в  $1\text{ N}$  и  $0,1\text{ N}$   $\text{HCl}$  измеряли Н. Тугов и Г. Цыганов [1]. В интервале плотностей тока  $i=1\cdot 10^{-3}-1\cdot 10^{-1}$   $\text{a/cm}^2$  была получена прямолинейная зависимость  $\eta$  от  $\lg i$ , причем значение постоянной уравнения Тафеля  $b$  в  $1\text{ N}$   $\text{HCl}$  составляло  $0,12$  в, а в  $0,1\text{ N}$   $\text{HCl}$  —  $0,20$  в. А. Печерская и В. Стендер [2] изучали потенциалы выделения водорода на электроосажденной переплавленной сурьме в  $2\text{ N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Прямолинейная зависимость между  $\eta$  и  $\lg i$  со значением  $b=0,10$  в была найдена для интервала  $i=10^{-3}-2\cdot 10^{-1}$   $\text{a/cm}^2$ . К сожалению, в цитированных работах не приведены данные о чистоте используемых реактивов.

Сурьма принадлежит к числу металлов, при катодной поляризации которых параллельно с водородом выделяются летучие гидриды [3]. В связи с этим высказано предположение, что образование гидридов происходит в условиях значительного покрытия поверхности электрода адсорбированным водородом [4].

## Экспериментальная часть

Поляризационные кривые были измерены в растворах соляной и серной кислот. Кислоты и вода двукратно перегонялись. Растворы подвергались 30—40-часовой электролитической очистке, катодами служили сменяемые серебряный и сурьмяный электроды.

Исследуемые электроды изготовлялись при оплавлении сурьмы (марки Су-000) в стеклянном капилляре в атмосфере водорода и погружались в раствор под током. Поляризационные кривые снимались после 1,5—2-часовой предварительной поляризации электрода током  $10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> от низких плотностей тока к высоким и затем обратно к низким плотностям тока. Были получены быстро и медленно измеренные поляризационные кривые, причем в последнем случае при каждом значении плотности тока электрод поляризовался 10—15 мин. Потенциал измерялся относительно водородного электрода в исследуемом растворе высокоомным потенциометром Р-307

Емкость сурьмяного электрода определялась по кривым спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока с помощью осциллографической установки [5]. Состояние поверхности сурьмы исследовалось также потенциостатическим методом треугольных импульсов напряжения [6].

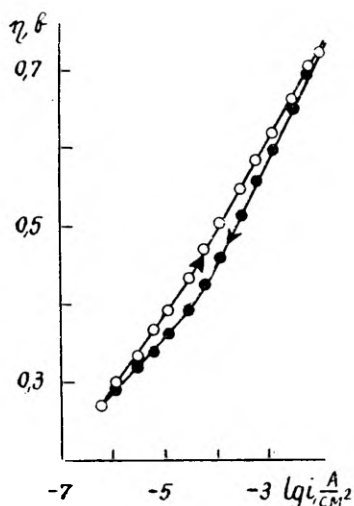


Рис. 1. Поляризационная кривая в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, измеренная быстрым методом.

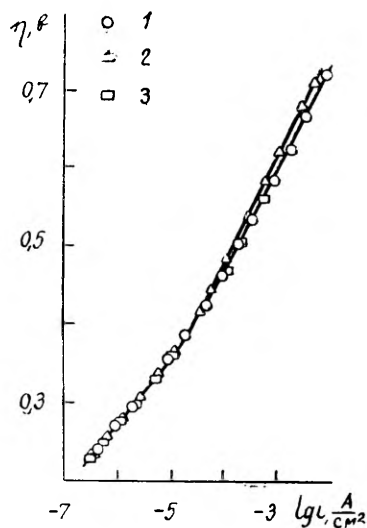


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода от концентрации соляной кислоты: 1 — 0,8 N, 2 — 0,2 N, 3 — 0,02 N.

Все измерения производились в электрохимической ячейке, изготовленной из специального иенского аппаратного стекла.

На рис. 1 и 2 представлены типичные поляризационные кривые сурьмяного катода. При быстром снятии кривых всегда наблюдается явление гистерезиса, связанное с медленным повышением перенапряжения при уменьшении плотности тока. При более низких  $i$  потенциал устанавливается быстрее и гистерезис исчезает. Поляризационные кривые, измеренные медленно, совпадают в обоих направлениях.

Характерной особенностью перенапряжения водорода на сурьме является существование перегиба  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой, связанного с переходом с высшего значения коэффициента  $b$  к низкому значению  $b$ . Появление перегиба не зависит от характера кислоты и от добавки к кислому раствору соли хлористого калия.

При низких плотностях тока ( $i=2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7}$  а/см<sup>2</sup>) наблюдается прямолинейная зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока со значением тафелевской постоянной  $b=0,075 \pm 0,01$  в для медленно снятой кривой. На верхнем участке кривой величина  $b$  несколько зависит от условий опыта и в среднем равняется  $0,12 \pm 0,01$  в, причем постоянная  $a$  в уравнении Тафеля составляет  $0,97 \pm 0,03$  в.

В случае соляной кислоты было исследовано влияние концентрации кислоты на перенапряжение. Кривые перенапряжения выделения водорода на сурьмяном электроде из растворов 0,8 *N*, 0,2 *N* и 0,02 *N* соляной кислоты почти полностью совпадают во всей области исследованных плотностей тока (рис. 2)

Так как потенциал точки нулевого заряда сурьмы лежит при  $-0,15$  в (н.в.э.) в растворах с поверхностью неактивными анионами [7], то наши измерения соответствуют потенциалам, более отрицательным, чем потенциал точки нулевого заряда. В этих условиях перенапряжение при замедленном разряде ионов водорода подчиняется следующему уравнению [8]:

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i,$$

где  $a$  — постоянная,  $c$  — общая концентрация одно-одновалентного электролита в растворе,  $\alpha$  — коэффициент переноса.

С приведенным уравнением согласуются наши экспериментальные данные о независимости  $\eta$  на верхнем участке кривой от концентрации кислоты. Были проведены измерения перенапряжения в растворах HCl + KCl при постоянной общей концентрации электролита. Из этих данных вытекает, что при увеличении рН раствора перенапряжение в области высоких  $i$  увеличивается.

По кривым потенциала после прекращения внешнего тока вычислялась емкость электрода. На рис. 3 приведены  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривые для разных плотностей тока в 1 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\eta_T$  — значение пе-

ренапряжения по истечении времени  $t$  с момента выключения тока). По существу  $\eta_t$ ,  $\lg t$ -кривые соответствуют поляризационным кривым и вычисленная емкость является емкостью двойного слоя в области перенапряжений от 0,7 в до 0,2 в. Отсутствие заметного накопления электрохимически активного водорода в ис-

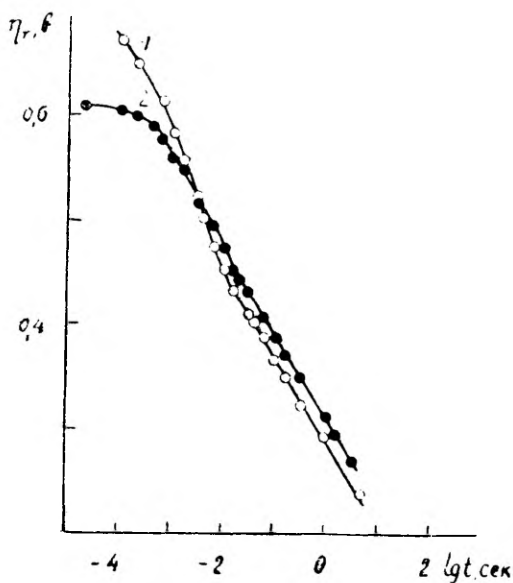


Рис. 3. Зависимость  $\eta_t$ ,  $\lg t$ -кривой от плоскости тока в 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 — 5  $\text{ма/см}^2$ , 2 — 1  $\text{ма/см}^2$

следуемом интервале  $\eta$  показывают также потенциостатические измерения в 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Из приведенных данных можно заключить, что на верхнем участке поляризационной кривой ( $b=0,12$  в) лимитирующей в процессе выделения водорода является стадия разряда водородных ионов. При переходе от высоких  $i$  к низким происходит некоторое изменение состояния поверхности, чем обусловлены медленное установление перенапряжения и гистерезисные явления.

Но чем же объяснить перегиб поляризационной кривой и малое значение постоянной  $b$  при низких плотностях тока? Бокрис с сотрудниками [9] показали, что существование низкого наклона ( $b=0,06-0,09$  в) кривой перенапряжения выделения водорода на металлах, точка нулевого заряда которых лежит в области низкого наклона  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой, может быть объяснено изменением  $\psi_1$ -потенциала в зависимости от  $\eta$ . Применение такого объяснения в случае сурьмяного электрода связано с трудностями,

поскольку опыт показал, что перенапряжение на нижнем участке поляризационной кривой не зависит от концентрации  $\text{HCl}$  или от замены иона  $\text{Cl}^-$  в растворе с ионом  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Можно было бы предположить, что изменение наклона обусловлено изменением механизма процесса выделения водорода, что связано с накоплением на поверхности адсорбированного водорода. Но как уже указывалось, накопления электрохимически активного водорода на сурьме в данной области перенапряжений не наблюдается.

При перенапряжениях  $\eta < 0,4$  в не происходит заметного окисления поверхности или растворения сурьмы, что вытекает из результатов измерений дифференциальной емкости с помощью переменного тока [7].

Известно [10], что при медленном безбарьерном разряде иона водорода тафелевская постоянная  $b$  равняется 0,059 в и перенапряжение не зависит от рН раствора или от  $\psi_1$ -потенциала. Следует, однако, указать, что в наших опытах коэффициент наклона поляризационных кривых выше, чем в теории безбарьерного разряда.

Таким образом, низкий наклон кривой перенапряжения на сурьме при невысоких  $i$  не может быть однозначно объяснен на основе полученных в настоящей работе результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тугов, Н. И., Цыганов, Г. А., Узб. хим. журнал, 2, 35 (1958).
2. Печерская, А. Г., Стендер, В. В., Ж. Физ. химии, 24, 856 (1950).
3. Salzberg, H. W., Andreatch, A. J., J. Electrochem. Soc., 101, 528 (1954).
4. Salzberg, H. W., Goldschmidt, B., J. Electrochem. Soc., 107, 348 (1960).
5. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Резбен, В. А., Ж. физ. химии, 35, 1136 (1961).
6. Лоодмаа, В. Р., Лоог, П. К., Пальм, У. В., Паст, В. Э., Резбен, В. А., Ж. физ. химии, 38, 1374 (1964).
7. Хага, М. Э., Паст, В. Э., Электрохимия, 5, 618. (1969).
8. Фрумкин, А. Н., Багоцкий, В. С., Иофа, Э. А., Кабанов, Б. Н., Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, М., 1952.
9. Wockris, J. O'M., Attmag, I. A., Huq, A. K. M. S., J. Phys. Chem., 61, 879 (1957).
10. Кришталлик, Л. И., Успехи химии, 34, 1831 (1965).

Поступила 14/X 1968.



# VESINIKU ÜLEPINGEST ANTIMONIL HAPPELISTES LAHUSTES

K. Punning, V. Past

## Resümee

Käesolevas töös mõõdeti vesiniku eraldumise ülepinge sulatatud pinnaga antimonil  $\text{HCl}$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahustes. Selgus, et polarisatsioonikõver koosneb kahest sirgjoonelisest alast, kusjuures Tafeli võrrandi konstantide  $a$  ja  $b$  väärtused kõrgemate voolutiheduste alas on vastavalt 0,97 V ja 0,12 V, madalamate voolutiheduste alas on  $b=0,075$  V. Vesiniku ülepinge sõltuvus happelise lahuse koostisest polarisatsioonikõvera kõrgema tõusuga alas on kooskõlas aeglase neutralisatsiooni teooriaga. Elektroodi pinna oleku uurimine näitas, et antimon-katoodil puudub elektrokeemiliselt aktiivne vesinik.

# ON THE HYDROGEN OVERVOLTAGE AT ANTIMONY IN ACIDIC SOLUTIONS

K. Punning, V. Past

## Summary

The cathodic evolution of hydrogen at antimony in  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions has been studied.

The results indicated that the polarizing curve consisted of two straight regions with values of the constants  $a$  and  $b$  of Tafel's equation accordingly 0,97 V and 0,12 V in the region at high current densities, at low current densities  $b$  was 0,075 V.

The dependence of the overvoltage on the composition of acidic solution in the region of high current densities has been shown to be in accordance with the slow discharge theory. There was found no electrochemically active hydrogen on the surface of antimony.

## К ИЗУЧЕНИЮ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА СВИНЦЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

А. Алумаа, У. Пальм, В. Паст  
Кафедра неорганической химии

Поляризационная кривая выделения водорода на свинцовом катоде в щелочной среде имеет сложную форму ввиду внедрения щелочного металла в свинец. В интервале перенапряжений от 0,4 до 0,6 в поляризационная кривая на Pb в растворах КОН подчиняется уравнению Тафеля, параметры которого определяются замедленностью разряда молекул воды. Поляризация свинцового катода при  $\eta > 0,6$  в приводит к внедрению щелочного металла в электрод, являющегося источником псевдоемкости катода в процессе спада перенапряжения и значительных анодных токов на потенциостатической кривой.

Процесс внедрения щелочного металла в катодно поляризованный свинец [1, 2] и значительное изменение состояния поверхности электрода во время поляризации [3] затрудняют измерение перенапряжения водорода на свинце в щелочной среде. Этим, по-видимому, можно объяснить заметные расхождения в значениях постоянных уравнения Тафеля, полученных для процесса выделения водорода различными авторами [4—6]. Представляет интерес дополнить измерение параметров поляризационной кривой изучением состояния поверхности свинца в процессе катодного выделения водорода с помощью метода измерения спада потенциала после выключения внешнего тока [7] и потенциостатического метода треугольной развертки потенциала [8].

### Экспериментальная часть

Измерения проводились в растворах различной концентрации щелочи  $c_{\text{кон}}$  (0,02—1,2 N), приготовленных из специально очищенного едкого калия. Изучаемые растворы очищались перед измерением в отдельной части ячейки на ртутном катоде в течение

48 часов в условиях постоянного пропуска водорода. Исследуемые электроды изготовлялись из свинца высшей чистоты «С-000». Поверхность электродов очищалась путем механического снятия стружки и последующей длительной катодной поляризации в изучаемом растворе при плотности тока  $i = 5 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$

Вид поляризационной кривой выделения водорода на свинце в щелочной среде очень сильно зависит от условий предварительной поляризации исследуемого катода. В общем случае, когда изучаемый электрод подвергался поляризации токами  $i > 10^{-4} \text{ а/см}^2$  (перенапряжение  $\eta > 0,65-0,70 \text{ в}$ ), получается  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривая, состоящая из трех участков (рис. 1). Если в ходе предварительной поляризации значение  $i$  не превышает  $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} \text{ а/см}^2$ , получается для интервала  $i = 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$  независимо от концентрации исследуемого раствора зависимость  $\eta$  от  $\lg i$ , согласующаяся с уравнением Тафеля со значениями постоянных  $b = 0,12-0,13 \text{ в}$  и  $a = 1,25-1,30 \text{ в}$ .

Изучение состояния поверхности показало, что в указанном интервале значений  $\eta$  ток на катоде определяется в основном процессом выделения водорода, а на поверхности свинца не происходит накопления электрохимически активных веществ. Емкость  $C$  свинцового электрода, рассчитанная по скорости падения катодного потенциала после выключения поляризующего тока, является в интервале  $\eta = 0,65-0,45 \text{ в}$  постоянной и в среднем равняется  $20 \text{ мкф/см}^2$ . На потенциостатических  $i$ ,  $\eta$ -кривых, снятых с начального перенапряжения  $\eta_n = 0,65 \text{ в}$  до  $\eta = 0 \text{ в}$ , анодные токи практически отсутствуют до  $\eta = 0$ .

Понижение концентрации щелочи с 1,2 до 0,02  $N$  вызвало возрастание значений  $\eta$  при данной  $i$  на несколько десятков милливольт. Одновременно увеличивается и значение постоянной  $b$ .

В свете полученных нами данных весьма вероятно, что в рассматриваемом интервале значений  $\eta$  (участок 1, рис. 1) на свинцовом катоде в щелочной среде реализуется механизм замедленного разряда молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Более низкое по сравнению с кислой средой [7, 9] значение тафелевской постоянной  $a$  обусловлено, по-видимому, разрыхлением поверхности свинца при относительно отрицательных потенциалах, значительно отдаленных от потенциала нулевого заряда [10].

Заметное изменение характера процесса происходит при поляризации свинцового катода токами, соответствующими более отрицательному значению потенциала  $\phi$ , чем  $-1,42 \text{ в}$  (против н. в. э.). Этот потенциал близок к значению  $\phi$ , при котором, по данным Б. Н. Кабанова и сотр. [2], начинается интенсивное выделение калия на свинце. Естественно предположить, что повышение наклона  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой (участок 2 рис. 1) связано с внедрением щелочного металла в свинец, вызывающим возрастание перенапряжения выделения водорода при данном значений  $i$  [1, 2].

В пользу выделения калия на Pb на участке 2  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой говорят и значительные анодные токи на потенциостатических  $i$ ,  $\eta$ -кривых, снятых с  $\eta_n > 0,7$  в до  $\eta = 0$  в. Как показывает рис. 2, на анодной ветви потенциостатической кривой имеется максимум

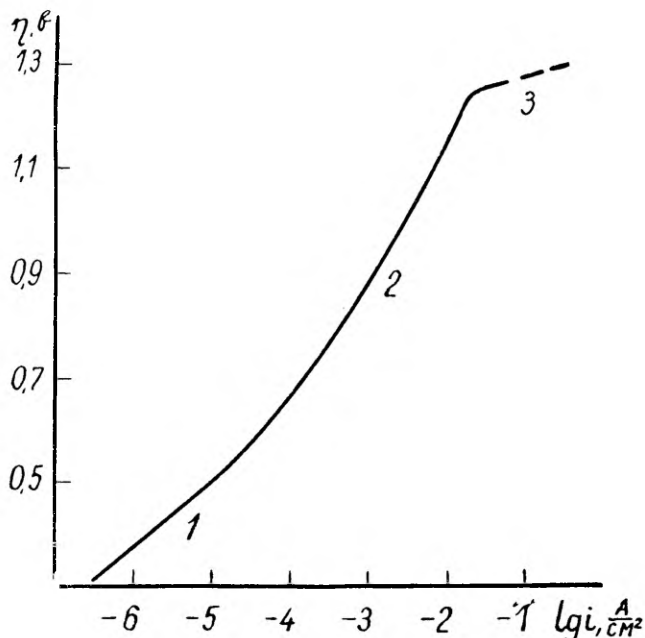


Рис. 1. Поляризационная кривая выделения водорода на свинце в 0,83 N растворе КОН.

при потенциале  $\eta_m = 0,22$  в, соответствующий распаду интерметаллического соединения по мере снижения  $\eta$ . Слабо выраженный максимум на катодной ветви  $i$ ,  $\eta$ -кривой соответствует, по-видимому, восстановлению поверхностных окислов свинца, которые могут образоваться на относительно активной поверхности катода при  $\eta \sim 0$  в.

Количество электричества  $Q_a$ , соответствующее анодному разложению интерметаллического соединения на  $i$ ,  $\eta$ -кривой, значительно возрастает с увеличением  $\eta_n$ , продолжительностью поляризации при данном  $\eta_n$  и с ростом концентрации КОН в растворе. В таблице приведены значения  $Q_a$ , рассчитанные из  $i$ ,  $\eta$ -кривых при различных  $\eta_n$ ,  $c_{\text{KOH}}$  и продолжительности поляризации (15\* и 30 минут) при скорости наложения потенциала 1 в/сек.

\* Соответствующее значение обозначено в таблице звездочкой.

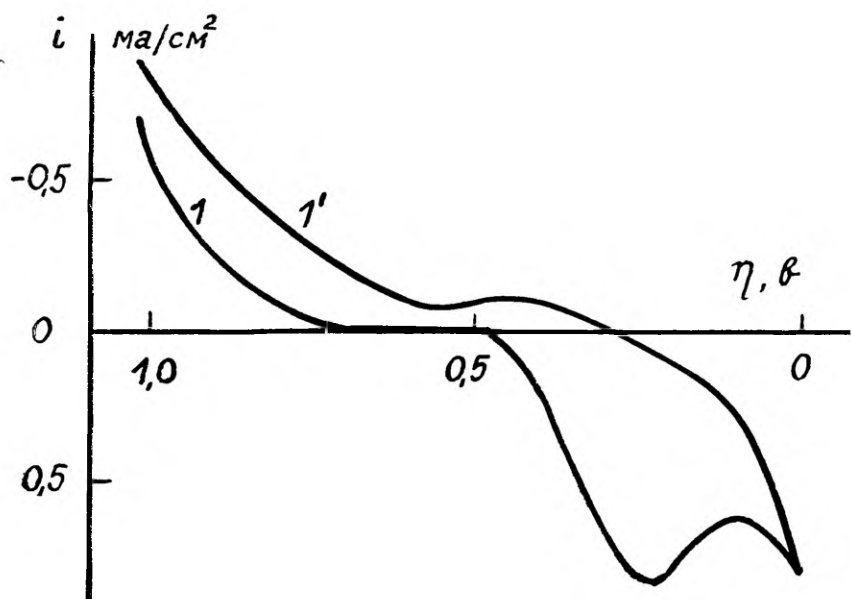


Рис. 2. Потенциостатическая  $i, \eta$ -кривая свинцового катода в 0,55  $N$  растворе КОН при скорости наложения потенциала 1 в/сек ( $I$  — анодная ветвь;  $I'$  — катодная ветвь).

Таблица

Количество электричества, (мкул/см <sup>2</sup> )	$\eta_n=0,9$ в		$\eta_n=1,1$ в		$\eta_n=1,2$ в	
	0,02 $N$	0,55 $N$	0,02 $N$	0,55 $N$	0,02 $N$	0,55 $N$
$Q_a$	0,016*	0,072	0,030	0,076* 0,170	0,038	0,220

Табличные данные свидетельствуют о том, что при потенциалах, близких к концу участка 2  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой, значительная часть поверхности катода покрыта относительно устойчивой формой интерметаллического соединения, интенсивное разложение которого наблюдается лишь при потенциалах  $\eta < 0,45$  в.

Поляризация свинца при  $\eta \geq 1,3$  в (участок 3, рис. 1) сопровождается образованием менее устойчивой формы внедренного щелочного металла, которая легко ионизуется уже при высоких перенапряжениях. Значения  $C$ , рассчитанные по кривым спада, снятым при начальном перенапряжении  $\eta_0 \geq 1,3$  в, уменьшаются в процессе спада, достигая в первые моменты после выключения внешнего тока значений 1500—2000 мкф/см<sup>2</sup>. Согласно нашим предыдущим данным [11], концентрация более активной формы внедренного щелочного металла возрастает с продолжительностью поляризации электрода при  $\eta_0 > 1,3$  в.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов, Б. Н., Лейкис, Д. И., Киселева, И. Г., Астахов, И. И., Александрова, Д. П., ДАН СССР, **144**, 1085 (1962).
2. Кабанов, Б. Н., Астахов, И. И., Киселева, И. Г., Успехи химии, **34**, 1813, (1965).
3. Кукк, Ю. А., Пальм, У. В., Паст, В. Э., Изв. вузов СССР Химия и хим. технол., **7**, 583 (1964).
4. Флеров, В. Н., Флеров, Вяч. Н., Ж. физ. химии, **37**, 862 (1963).
5. Voskris, J. O'M., Srinivasan, S., Electrochim. Acta, **9**, 31 (1964).
6. Жолудев, М. Д., Стендер, В. В., Ж. прикл. химии, **31**, 719 (1958).
7. Пальм, У. В., Паст, В. Э., ДАН СССР, **146**, 1374 (1962).
8. Лоодмаа, В. Р., Лоог, П. К., Пальм, У. В., Паст, В. Э., Рээбен, В. А., Ж. физ. химии, **38**, 1374 (1964).
9. Колотыркин, Я. М., Медведева, Л. А., Ж. физ. химии, **25**, 1355 (1951).
10. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Электрохимия, **1**, 602 (1965).
11. Пальм, У., Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 76 (1966).

Поступила 05/XI 1968.

## VESINIKU ÜLEPINGE UURIMISEST PLIIIL LEELISELISTES LAHUSTES

A. Alumaa, U. Palm, V. Past

### Resümee

Leelismetalli sissetung plii elektroodi kristallvõresse katoodisel polariseerimisel leeliselistes lahustes mõjutab oluliselt vesiniku eraldumise polarisatsioonikõvera parameetreid. Ülepingete vahemikus 0,4—0,6 V kus polarisatsioonikõver pliiil KOH lahustes allub Tafeli võrrandile, on protsessi kineetikat määravaks staadiumiks elektroni liitumine  $H_2O$  molekulile. Plii polariseerimine kõrgemal ülepingel kui 0,6 V põhjustab leelismetalli sissetungi elektroodi ja intermetallilise ühendi moodustumise, mis aeglustab märgatavalt potentsiaali langust pärast polarisatsioonivoolu katkestamist ning annab potentsiostaatilistel kõveratel küllaltki suuri anoodvoole.

## A STUDY OF HYDROGEN OVERVOLTAGE ON LEAD IN ALKALINE SOLUTIONS

A. Alumaa, U. Palm, V. Past

### Summary

The form of the polarization curve of the cathodic hydrogen evolution in alkaline solutions on the lead electrode is greatly influenced by the penetration of the alkaline metal into the

lattice of lead. In the interval of the hydrogen overvoltages 0,4—0,6 V the polarization curve complies with the Tafel equation and the velocity of the process is limited by the discharge step of water molecules. The polarization of the lead cathode on higher overvoltages than 0,6 V is accompanied by the penetration of the alkaline metal into lead and the formation of the intermetallic compound that causes significant anodic currents on the potentiostatic curves and slackens the decay of the potential of lead after the interruption of the current.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ТВЕРДОЙ СУРЬМЕ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

М. Хага, В. Паст

Кафедра неорганической химии

В работе описана методика получения каплевидного сурьмяного электрода с совершенно гладкой поверхностью, обладающего свойством идеальной поляризуемости в широком интервале потенциалов. Показано, что потенциал нулевого заряда в нейтральных растворах поверхностно-неактивных анионов равняется  $-0,15$  в (н. в. э.). Анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на сурьме специфически заметно не адсорбируются. Специфическая адсорбция других анионов возрастает в ряду  $\text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$ . Проведен расчет поверхностного избытка ионов и заряда специфически адсорбированных анионов в  $0,01$   $N$  растворах.

Дифференциальная емкость сурьмяного электрода в водных растворах измерялась лишь в немногих работах [1, 2]. Измерения в [1, 2] были проведены на электродах сложной геометрической формы, истинная поверхность которых неизвестна.

В настоящей работе для определения дифференциальной емкости использовался мост переменного тока. Измерения проводились в атмосфере водорода при температуре  $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ . Растворы приготавливались из перекристаллизованных и прокаленных солей. Бидистиллированная вода очищалась дополнительно на активированном угле [3].

Методика изготовления электрода из сурьмы Су-000 мало отличалась от описанной в [4]. Расплавленную в атмосфере водорода сурьму втягивали в тонкую стеклянную трубку. Для получения каплевидного электрода применяли печи из кварца с двойными стенками, между которыми находился водород. При прокаливании нижней части капилляра с металлом выше точки плавления сурьмы из капилляра выдавливается капля металла. Величину капли можно регулировать временем прокаливания. Охлаж-



дение трубки с каплевидным электродом происходило медленно (в течение 15—20 мин). Водород для создания атмосферы в печах пропускали через печи с платинированным асбестом и через трубки с хлористым кальцием, гранулированным едким калием и силикогелем. Присутствие малейших следов воды в водороде ведет к окислению поверхности электрода.

Описанным методом удалось получить электрод с совершенно гладкой поверхностью. Во время измерения проникновения раствора между металлом и стенкой стеклянного капилляра не наблюдалось. Измерения показали, что на электродах, полученных описанным способом, дисперсия дифференциальной емкости  $C$  с частотой переменного тока мала и составляет в 0,1  $N$   $KNO_3$  при десятикратном изменении частоты 5%. Отклонения в режиме изготовления электрода могут привести к образованию промежутка между электродом и стенкой капиллярной трубки, что вызывает значительную зависимость  $C$  от частоты переменного тока.

Большую роль играет и тщательное насыщение исследуемого раствора водородом. В присутствии следов кислорода в растворе на кривых зависимости  $C$  от потенциала электрода  $\phi$  при потенциалах  $-0,35$ — $-0,40$  в\* появляется максимум, который становится более заметным при понижении частоты.

Кривые дифференциальной емкости ( $C, \phi$ -кривые) имеют в разбавленных растворах  $KNO_3$  четко выраженный минимум. Глубина минимума уменьшается при возрастании концентрации электролита. Потенциал минимума не зависит от частоты переменного тока (100—5000  $гц$ ) или от концентрации  $KNO_3$  (0,002—0,01  $N$ ) и равняется  $-0,15 \pm 0,02$  в. Можно предполагать, что минимум на  $C, \phi$ -кривых в разбавленных растворах связан с диффузностью двойного электрического слоя, и потенциал минимума соответствует потенциалу нулевого заряда (п. н. з.) сурьмы.

В качестве эквивалента двойного электрического слоя можно рассматривать систему, состоящую из двух последовательно соединенных конденсаторов [5]. В этом случае общая емкость ( $C$ ) равна

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_r} + \frac{1}{C_D} \quad (1)$$

Емкость диффузного слоя ( $C_D$ ) может быть рассчитана по формуле [5, 6]

$$C_D = 19,46 (137 c + \epsilon^2)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $c$  — концентрация электролита и  $\epsilon$  — плотность заряда поверхности электрода.

---

\* Все потенциалы в настоящей работе выражены относительно нормального водородного электрода.

Емкость плотного слоя ( $C_f$ ) вычисляется по формулам (1), (2) на основе экспериментальной  $C, \varphi$ -кривой для 0,1  $N$  раствора  $KNO_3$ . Предположение Грэма [5] о независимости  $C_f$  от концентрации электролита оправдывается и в случае сурьмы. Как видно из рисунка 1, небольшое расхождение между величина-

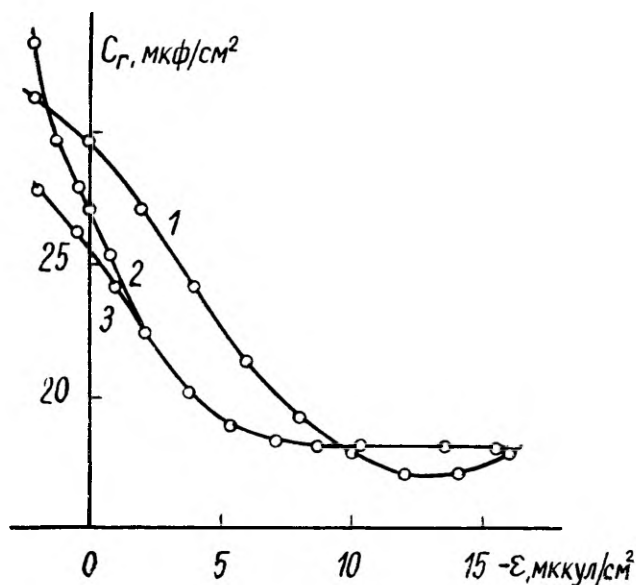


Рис. 1. Емкость плотного слоя на ртути в 0,1  $N$  KF (1) и на сурьме в 0,1  $N$   $KNO_3$  (2) и в 1,0  $N$   $KNO_3$  (3).

ми  $C_f$ , рассчитанными для 0,1 и 1,0  $N$  растворов  $KNO_3$ , появляется лишь вблизи п. н. з. По своей форме  $C_f - \epsilon$ -кривая для сурьмы аналогична соответствующей кривой для ртути в 0,1  $N$  растворе KF [7]. Однако в случае сурьмы  $C_f$  при положительных зарядах поверхности возрастает быстрее. По всей вероятности, это связано с адсорбцией кислорода и начинающимся окислением поверхности электрода. В нейтральных растворах максимум на  $C, \varphi$ -кривых, соответствующий появлению окисной пленки на электроде, находится при потенциале 0 в.

По величинам  $C_f$  и рассчитанным из теории двойного слоя по уравнению (2) значениям  $C_D$  можно по уравнению (1) найти теоретические  $C, \varphi$ -кривые. Сопоставление последних с опытными кривыми зависимости  $C$  от  $\varphi$  приведено на рис. 2.

Видно, что результаты расчета в общем хорошо соответствуют экспериментальным величинам  $C$  в различных растворах  $KNO_3$ . Только в случае очень разбавленных растворов (0,002 и 0,005  $N$ )

при отрицательных потенциалах экспериментальные кривые расположены ниже теоретических. Это может быть связано с неравномерной поляризацией твердого электрода при большом сопротивлении раствора. Аналогичное явление имеет место и в случае других твердых металлов [8, 9].

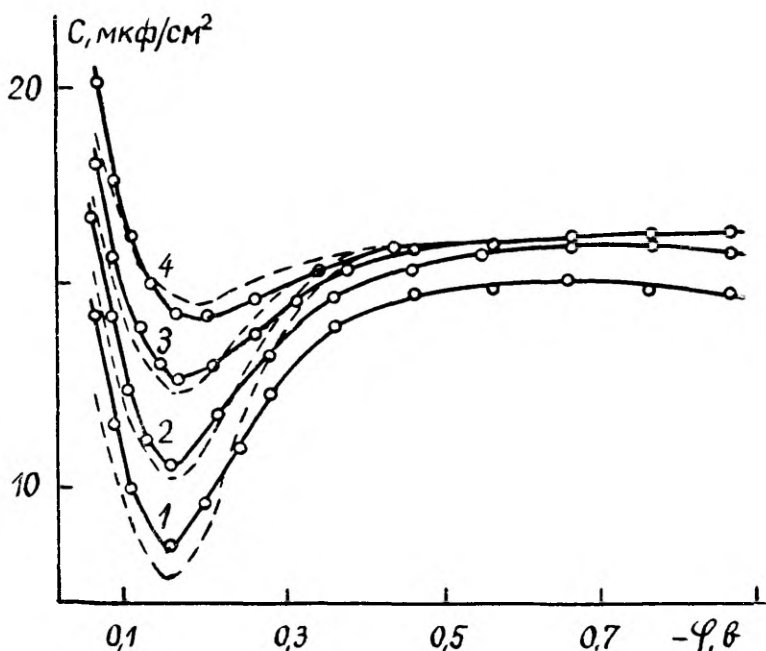


Рис. 2. Рассчитанные (пунктир) и экспериментальные (сплошная линия)  $C$ ,  $\varphi$  — кривые для 0,002  $N$  (1); 0,005  $N$  (2); 0,01  $N$  (3) и 0,02  $N$  (4) растворов  $KNO_3$ .

Независимость  $C_L$  от концентрации раствора  $KNO_3$ , а также хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных кривых указывает на отсутствие заметной специфической адсорбции аниона  $NO_3^-$  на сурьме. Дополнительным подтверждением сделанного вывода может служить факт, что значение наклона прямых  $1/C_B$ ,  $1/C_D$  ( $C_B$  — экспериментальная величина дифференциальной емкости при  $\epsilon=0$  и  $C_D$  — рассчитанное значение емкости диффузной части двойного слоя при  $\epsilon=0$ ) в случае сурьмяного электрода равно 0,90—0,95.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что теория двойного электрического слоя, развитая на базе ртутного электрода, применима и в случае твердой сурьмы, обладающей достаточно гладкой и однородной поверхностью.

Для оценки влияния аниона на ход  $C, \varphi$ -кривых измерялась дифференциальная емкость в растворах  $KF$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KClO_4$ ,  $KSCN$  и  $CH_3COONa$ . Измерения в присутствии поверхностно активных анионов при концентрациях  $0,001 N$  и ниже проводились с фоном  $0,005 N K_2SO_4$ . При повышении концентрации анионов  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$  или  $CH_3COO^-$  глубина минимума

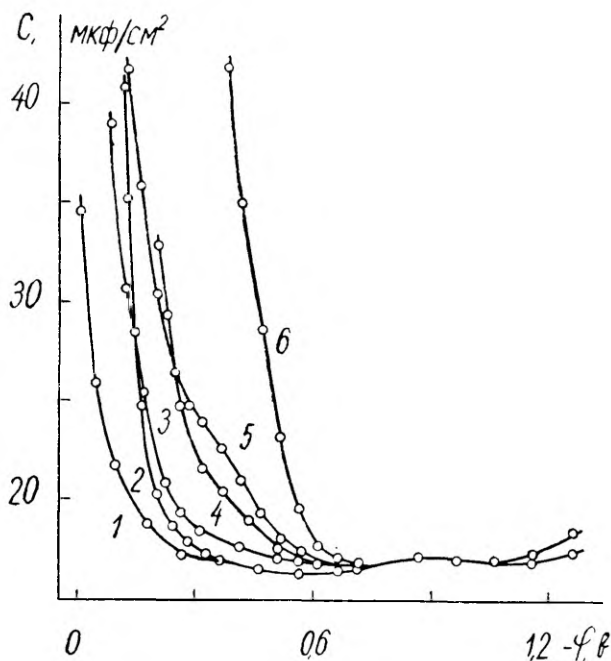


Рис. 3.  $C, \varphi$ -кривые в  $0,1 N$  растворах: 1 —  $KNO_3$ ,  $KClO_4$ ; 2 —  $KF$ ; 3 —  $KCl$ ; 4 —  $KBr$ ; 5 —  $KSCN$ ; 6 —  $KI$ .  
Частота  $1000 \text{ гц}$ .

на  $C, \varphi$ -кривых уменьшается и минимум смещается в сторону отрицательных потенциалов. В случае анионов  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $F^-$  уменьшения глубины минимума и смещения его потенциала не наблюдается. При достаточно отрицательных потенциалах ( $-0,75 \text{ в}$ ) специфическое влияние аниона отсутствует. На это указывает совпадение  $C, \varphi$ -кривых при отрицательных  $\varphi$  и при одинаковой концентрации электролита.

В связи с приведенным для определения п. н. з. можно применять метод обратного интегрирования [10]. Основой обратного интегрирования служит заряд поверхности сурьмы при потенциале  $-0,75 \text{ в}$ , найденный по  $C, \varphi$ -кривым для растворов  $KNO_3$  с

соответствующей концентрацией. В растворах KF при концентрациях 0,01 N и выше при положительных зарядах поверхности рост емкости происходит быстрее, чем в растворах KNO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что, по-видимому, связано с окислением поверхности при более низких  $\epsilon$  в фтористых растворах.

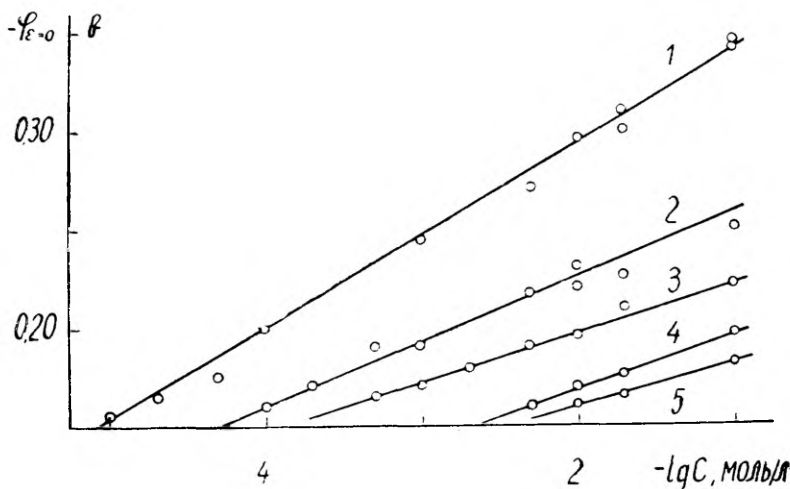


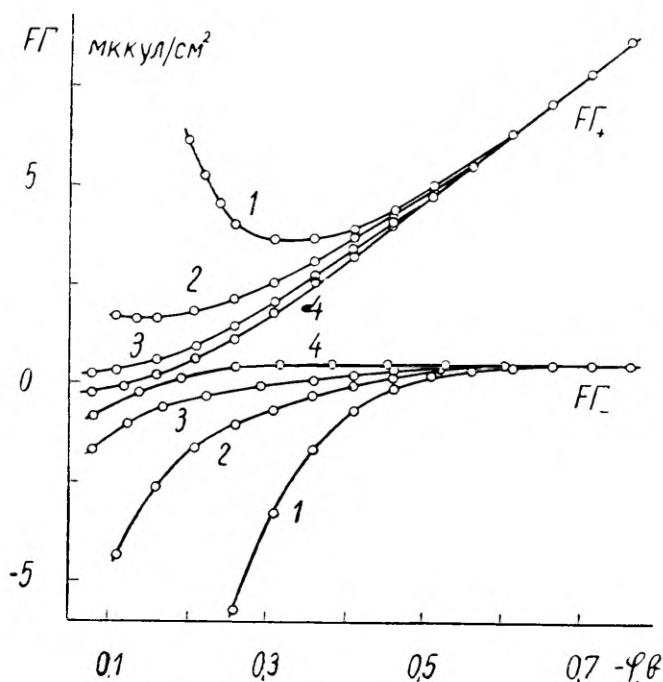
Рис. 4. Зависимость п.н.з. сурьмы от концентрации поверхностно-активного аниона в растворах: 1 — KI; 2 — KSCN; 3 — KBr; 4 — CH<sub>3</sub>COONa; 5 — KCl.

Выяснилось, что п. н. з. сурьмы линейно зависит от логарифма концентрации поверхностно активного аниона. Этот результат качественно совпадает с выводами, сделанными для ртути [11]. Независимость п. н. з. от концентрации раствора, содержащего анионы ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и F<sup>-</sup> показывает, что специфическая адсорбция названных анионов на сурьме практически отсутствует. Специфическая адсорбция других анионов увеличивается в ряду Cl<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>. По величине смещения п. н. з. в 0,1 N растворах можно сделать заключение, что специфическая адсорбция анионов на сурьме выражена слабее, чем на ртути [11] и сравнима со специфической адсорбцией на свинце [9] и висмуте [12]. В отличие от ртути, на сурьме отсутствует заметная специфическая адсорбция анионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Двухвалентный анион SO<sub>4</sub><sup>-</sup> не смещает минимума C, ф-кривых в сторону отрицательных потенциалов, как на ртути [13].

В растворах хлоридов щелочных металлов емкость при отрицательных потенциалах возрастает при увеличении радиуса ка-

тиона. Рост емкости на сурьме в 0,1 *N* растворах при переходе от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  сравнима с соответствующим ростом *C* на ртути [14].

Для определения поверхностного избытка ионов на сурьме в 0,01 *N* растворах применялся метод, предложенный Грэмом и др. [15]. Основой вычисления служили *C*,  $\phi$ -кривые для 0,005; 0,01



Р и с. 5. Зависимость поверхностного избытка ионов от потенциала электрода в 0,01 *N* растворах: 1 —  $\text{KI}$ ; 2 —  $\text{KBr}$ ; 3 —  $\text{KCl}$ ; 4 —  $\text{KNO}_3$ .

и 0,02 *N* растворов. Константы интегрирования были найдены по *C*,  $\phi$ -кривым в растворах  $\text{KNO}_3$ . Из рисунка 5 видно, что в случае  $\text{KI}$  избыток катионов при положительных зарядах поверхности возрастает. Это явление связано с перезарядкой поверхности электрода за счет сильной специфической адсорбции  $\text{I}^-$ -ионов [5].

По кривым поверхностного избытка можно найти заряд специфически адсорбированных анионов  $\epsilon_1^-$ . Как видно из рисунка 6, заряд специфически адсорбированных анионов растет тем быстрее, чем сильнее адсорбируется анион. Отличие  $\epsilon_1^-$  от нуля в случае  $\text{KNO}_3$  может быть связано с погрешностями вычисления.

Сравнение заряда специфически адсорбированных анионов на сурьме и ртути в одинаковых условиях показывает, что адсорбция  $I^-$ -иона на сурьме приблизительно в 1,5 раза слабее [11].

В настоящей работе удалось разработать методику получения твердого сурьмяного электрода, который может быть применен

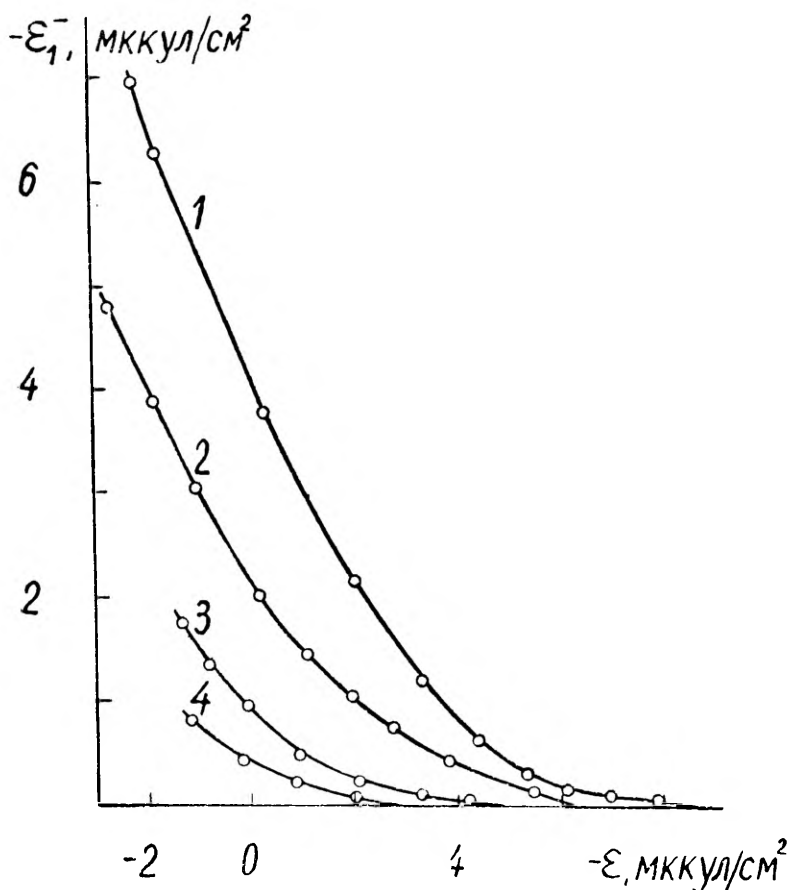


Рис 6. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов от плотности заряда поверхности электрода в 0,01 *N* растворах: 1 — KI; 2 — KBr; 3 — KCl; 4 — KNO<sub>3</sub>.

к изучению двойного слоя на твердой поверхности. Результаты измерения дифференциальной емкости характеризуют этот электрод как идеально поляризуемый в водных растворах солей в широком интервале заряда поверхности  $\epsilon \leq 0$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wu Hao Tsing, Lin Chin Cheng, Acta chim. sinica, **29**, 95 (1963).
2. Севастьянов, Э. С., Лейкис, Д. И., Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 450 (1964).
3. Березина, Н. П., Николаева-Федорович, Н. В., Электрохимия, **3**, 3 (1967).
4. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Пуллеритс, Р. Я., Электрохимия, **2**, 604 (1966); Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
5. Grahame, D. C., Chem. Rev., **41**, 441 (1947).
6. Devanathan, M. A. V., Trans. Faraday Soc., **50**, 373 (1954).
7. Grahame, D. C., Higinbotham, A. E., Deane, F. R., Trans Philadelphia Sympos. on Electrode Processes. Yeager, E., Ed., N. Y., 1961, p. 197.
8. Рыбалка, К. В., Лейкис, Д. И., Электрохимия, **3**, 383, 1135 (1967).
9. Рыбалка, К. В., Дисс., М., 1968.
10. Grahame, D. C., Coffin, E. M., Cummings, I. J., Poth, M. A., J. Chem. Phys., **74**, 1207 (1952).
11. Делахей, П., Двойной слой и кинетика электродных процессов. Изд. «Мир», М., 1968.
12. Паст, В. Э., Пальм, У. В., Пальтс, К. А., Пуллеритс, Р. Я., Хага, М. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 114.
13. Дамаскин, Б. Б., Ж. физ. химии, **36**, 1482 (1962).
14. Grahame, D. C., J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951).
15. Grahame, D. C., Soderberg, B. A., J. Chem. Phys., **22**, 449 (1954).

Поступила 14/X 1968.

## KAKSIKKIHI UURIMINE TAHKEL ANTIMONIL VAHELDUVVOOLU MEETODIL

M. Haga, V. Past

### Resümee

Töötati välja tilgakujulise sileda pinnaga antimonelektroodi saamise meetoodika. Näidati, et pindinaktiivses lahuses antimoni null-laengu punkti potentsiaal on  $-0,15 \pm 0,02$  V (n.v.e.) Antimonil puudub märgatav anioonide  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$  spetsiifiline adsorptsioon. Teiste anioonide spetsiifiline adsorptsioon kasvab reas  $\text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$ . Teostati ionide pindliia ja spetsiifiliselt adsorbeerunud anioonide laengu arvutus 0,01 N lahustes.



# A STUDY OF THE STRUCTURE OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON SOLID ANTIMONY BY MEANS OF ALTERNATING CURRENT METHOD

• M. Haga, V. Past

## S u m m a r y

A procedure for preparing solid antimony electrodes with smooth surface has been elaborated. The value of the potential of the zero charge of antimony obtained for surface inactive solutions equals to  $-0,15 \pm 0,02$  V. There is practically no specific adsorption of anions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  on antimony. For another group of anions the specific adsorption increases in series  $\text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$ . The results of a calculation of the components of charge at antimony electrode in 0,01 N solutions have been given.

## ОБ АДсорБИРУЕМОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

К. Пальтс, У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс

Кафедра неорганической химии

На основе емкостных измерений в растворах KF уточнено положение точки нулевого заряда висмута —  $-0,39 \pm 0,01$  в. Определены пределы идеальной поляризуемости висмутового электрода при различных pH раствора. Показано, что адсорбируемость ионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  на висмуте и на ртути близка. Высказано предположение о возможности специфической адсорбции щелочных катионов на висмуте.

Сравнение формы кривых дифференциальной емкости  $C$  на твердом висмуте с соответствующими данными для жидкого ртутного электрода свидетельствует о том, что измеряемая методом переменного тока величина  $C$  является емкостью двойного электрического слоя висмутового электрода в широком интервале потенциалов  $\varphi$  [1]. Представляет интерес более детально исследовать строение двойного слоя на висмуте в растворах различных солей с целью выяснения основных закономерностей адсорбции ионов на изучаемом электроде.

Для измерения дифференциальной емкости использовался мост переменного тока Р-568 [2], электроды изготовлялись из висмута особой чистоты В-000 по методике, описанной в [3]. Реактивы для исследуемых растворов перекристаллизовывались и, по возможности, прокаливались при температуре  $600^\circ\text{C}$  для удаления органических примесей. Используемая бидистиллированная вода подвергалась обработке активированным углем, согласно [4].

В работах [1, 3, 5] было показано, что строение двойного слоя висмутового электрода во многих отношениях аналогично ртутному. Поскольку раньше не было проведено измерений дифференциальной емкости на висмуте в растворах фторидов, мы считали необходимым уточнить значение точки нулевого заряда висмута. Как известно [6, 7], ион  $\text{F}^-$  является единственным анионом,

не обладающим специфической адсорбируемостью на ртути в области положительных зарядов поверхности.

На рис. 1 приведены  $C, \varphi$ -кривые висмутового электрода при разных концентрациях раствора KF. Установленное нами отсутствие дисперсии емкости с частотой доказывает, что минимум приведенных на рисунках 1 и 2  $C, \varphi$ -кривых соответствует максимальной диффузности двойного слоя и не связан с изменением

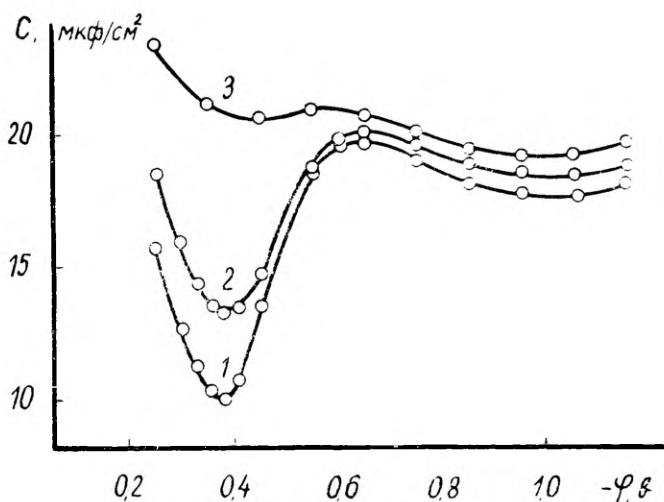


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута при различных концентрациях раствора KF: 1 — 0,002 N; 2 — 0,01 N; 3 — 0,1 N

псевдоемкости электрода. Независимое от концентрации раствора KF положение минимума емкостных кривых свидетельствует об отсутствии заметной специфической адсорбции ионов  $K^+$  и  $F^-$  на висмуте. Определение потенциала нулевого заряда (п. н. з.) висмута по минимуму  $C, \varphi$ -кривых дает величину  $-0,39 \pm 0,01$  в. (Потенциалы выражены по отношению к нормальному водородному электроду.)

Так как истинная величина п. н. з. не должна зависеть от электрохимических процессов на поверхности, свободной от адсорбированных кислорода или водорода [8], то можно ожидать, что pH раствора не сказывается на форме емкостных кривых. Нами было проведено сравнение результатов для ряда концентраций растворов  $HClO_4$ ,  $KClO_4$  и  $KOH$  (рис. 2). Если в разбавленных растворах кислот доступный измерению интервал потен-

циалов ограничен начинающимся процессом выделения водорода при  $\varphi \sim -0,70$  в, то в щелочной среде при потенциалах, более положительных, чем 0,35 в, наблюдается окисление электрода, сопровождающееся резким изменением емкости. Эти параметры определяют условия идеальной поляризуемости использованного электрода в сильно кислотной и щелочной средах. Как видно из рис. 2, в интервале исследуемых потенциалов форма  $C, \varphi$ -кривых действительно не зависит от pH раствора; таким образом, варьируя последний, можно расширять область идеальной поляризуемости висмутового электрода до 1,4—1,5 в.

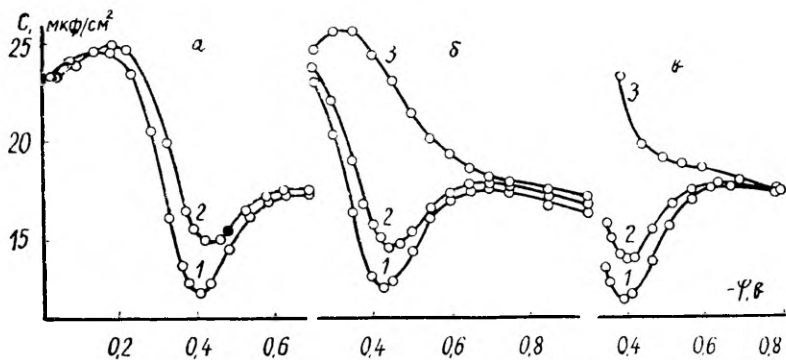


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости для растворов  $\text{HClO}_4$  (а),  $\text{KClO}_4$  (б) и  $\text{KOH}$  (в) при различных концентрациях; 1 — 0,002 N; 2 — 0,01 N; 3 — 0,1 N.

Во всех трех случаях (рис. 2) наблюдается смещение минимума емкостных кривых в катодном направлении при увеличении концентраций, что, вероятно, свидетельствует о специфической адсорбции ионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{OH}^-$ . Так как в случае  $\text{ClO}_4^-$  глубина минимума меньше, а сдвиг его больше, можно заключить, что адсорбируемость  $\text{ClO}_4^-$  сильнее, чем у  $\text{OH}^-$ , и по величине близка к адсорбируемости иона  $\text{Cl}^-$  [1].

При измерении дифференциальной емкости в растворах  $\text{KNO}_3$  было получено практически полное совпадение  $C, \varphi$ -кривых для  $\text{KNO}_3$  с соответствующими кривыми в  $\text{KClO}_4$  (рис. 3). Согласно проведенному нами сопоставлению значений сдвигов п. н. з. ртути [9] и висмута в 0,1 N растворах  $\text{KClO}_4$  и  $\text{KNO}_3$ , адсорбция ионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  по величине не должна сильно отличаться от адсорбции этих ионов на ртути. В работе [10] показано, что адсорбируемость галогенид-ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  на висмуте около 1,5—1,7 раза слабее, чем на ртути. В связи с этим можно выска-

зять некоторые соображения относительно влияния природы металла на характер специфической адсорбции анионов. Ослабление адсорбции галогенид-ионов при переходе от Hg к Bi может быть в основном связано с меньшей прочностью ковалентной

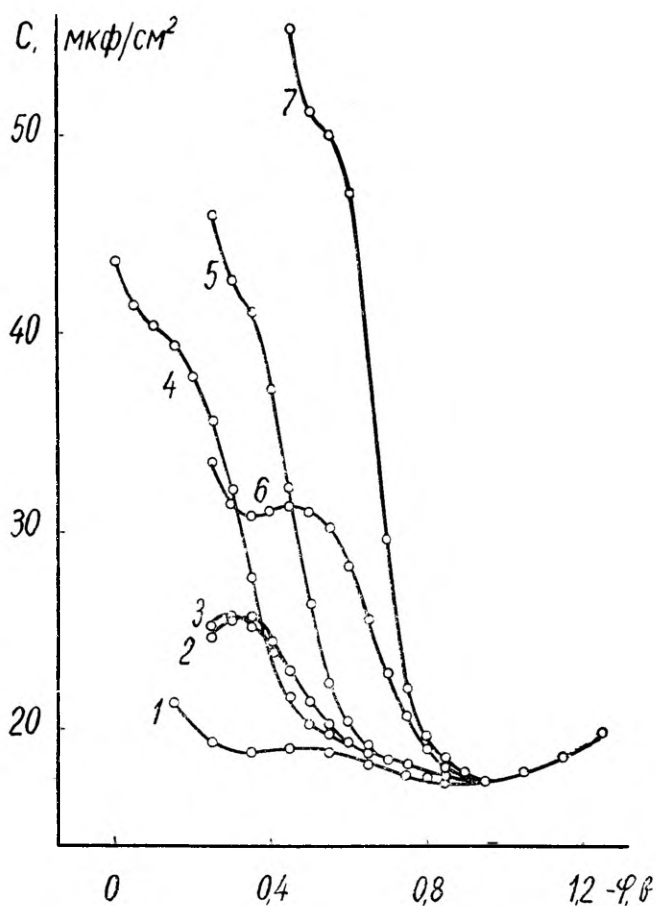


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 N растворах: 1 — KF, 2 —  $\text{KNO}_3$ , 3 —  $\text{KClO}_4$ , 4 —  $\text{KCl}$ , 5 —  $\text{KBr}$ , 6 —  $\text{KSCN}$ , 7 —  $\text{KI}$ .

связи металла с анионом [11]. Эффект «выжимания» иона из объема раствора на сравнительно гидрофобную поверхность металла, что по предположению Грэма [12] объясняет адсорбцию мало гидратированных ионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  должен, очевидно, меньше зависеть от характера металла.

Если анион электролита мало сольватирован и не образует ковалентной связи с поверхностью металла, то форма  $C, \varphi$ -кривых как на ртути [13], так и на висмуте (рис. 3) мало зависит от природы аниона. Характерный «горб» на  $C, \varphi$ -кривых в растворах  $KNO_3$  и  $KClO_4$ , который проявляется и в случае висмутного электрода при небольшом положительном заряде поверх-

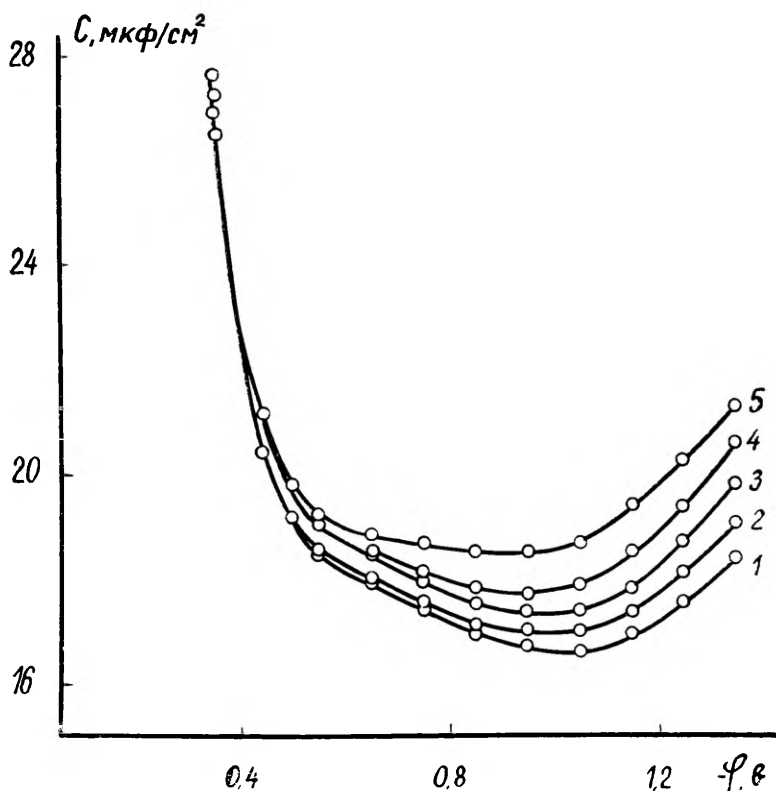


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 N растворах: 1 — LiCl, 2 — NaCl, 3 — KCl, 4 — RbCl, 5 — CsCl.

ности, в основном обусловлен реориентацией адсорбированных на электроде молекул воды под влиянием электрического поля [13].

На кривых зависимости  $C$  от  $\varphi$  (рис. 3) в растворах KCl, KBr, KI и KSCN имеется более или менее четко выраженная задержка, которая, по-видимому, соответствует задержке в адсорбции анионов при смещении  $\varphi$  в положительную сторону. В этом от-

ношении также нет качественных различий в поведении висмута и ртути, хотя в последнем случае максимум (задержка) на  $C, \varphi$ -кривых в растворах  $KCl$  и  $KBr$  является более четко выраженным [14]. Фрумкин и сотрудники [14] пришли к заключению, что задержка в адсорбции анионов может быть объяснена изменением ориентации диполей воды при вхождении в двойной слой специфически адсорбирующихся ионов, обладающих достаточной поляризирующей способностью.

Влияние адсорбции катионов на строение двойного слоя висмутового электрода изучалось по емкостным кривым для растворов хлористых солей щелочных металлов. Как видно из рис. 4, емкость двойного слоя в широком интервале потенциалов возрастает при переходе от лития к цезию.

Отсутствие уменьшения  $C$  в ряду щелочных катионов по мере роста радиуса иона можно было бы объяснить на основании представления о том, что ближайшие к электроду катионы отделены от металла слоем растворителя, имеющего очень низкую диэлектрическую постоянную [17], или же принимая во внимание высокую поляризуемость и малую гидратацию больших ионов [18, 19]. С другой стороны, возможна некоторая сверх-эквивалентная адсорбция щелочных ионов на висмуте, растущая с увеличением радиуса иона. Прямые доказательства правильности последнего предположения в настоящей работе отсутствуют, но сравнение величин изменения  $C$  в ряду  $LiCl$  —  $CsCl$  на висмуте и на ртути [20] говорит в пользу применения такого объяснения [15, 21] и в случае висмутового электрода. Судя по величине электроотрицательности висмута и по данным уменьшения свободной энергии при образовании интерметаллических соединений висмута со щелочным металлом [16], специфическая адсорбция  $Cs^+$  на висмуте вполне вероятна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Пуллеритс, Р. Я., *Электрохимия*, **2**, 604 (1966).
2. Будницкая, Е. А., Лейкис, Д. И., Севастьянов, Э. С., Шурпач, А. И., *Электрохимия*, **2**, 501 (1966).
3. Пальм, У., Паст, В., Пуллеритс, Р., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, **219**, 63 (1968).
4. Березина, Н. П., Николаева Федорович, Н. В., *Электрохимия*, **3**, 3 (1967).
5. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Пуллеритс, Р. Я., *Электрохимия*, **3**, 376 (1967).
6. Grahame, D. C., *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
7. Grahame, D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4819 (1954).
8. Frumkin, A. N., *Svensk Kemisk Tidskrift*, **77**, 300 (1965).
9. Делахей, П., *Двойной слой и кинетика электродных процессов*. Изд. «Мир», М., 1967.

10. Паст, В., Пальм, У., Пальтс, К., Пуллеритс, Р., Хага, М., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 114.
11. Пальтс, К., Пуллеритс, Р., Паст, В., (в настоящем выпуске).
12. Грэм, Д., Труды четвертого совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 27.
13. Дамаскин, Б. Б., Электрохимия, **1**, 1258 (1965); **2**, 828 (1966).
14. Шварц, Е., Дамаскин, Б. Б., Фрумкин, А. Н., Ж. физ. химии, **36**, 2419 (1962).
15. Дамаскин, Б. Б., Усп. химии, **30**, 220 (1961).
16. Вагнер, К., Термодинамика сплавов. М., 1957
17. Mott, N. F., Parsons, R., Watts Tobin, R. J., Phil. Mag., (8), 7, 483 (1962).
18. Кришталик, Л. И., Электрохимия, **2**, 1483 (1966).
19. Ross Macdonald, J., Barlow, J. r., C. A., Proc. First Australian Confer. on Electrochem., Pergamon Press, 1965, p. 199.
20. Grahame, D. C., J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951).
21. Фрумкин, А. Н., Дамаскин, Б. Б., Николаева Федорович, Н. В., Докл. АН СССР, **115**, 751 (1957); **121**, 129 (1958).

Поступила 15/X 1968.

## ANORGAANILISTE IOONIDE ADSORPTSIOONIST VISMUTELEKTROODIL

K. Palts, U. Palm, V. Past, R. Pullerits

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmistulemuste põhjal KF-lahustes täpsustati tahke tilgakujulise vismutelektroodi null-laengu potentsiaal —  $-0,39 \pm 0,01$  V Määrati Bi-elektroodi ideaalse polariseeritavuse piirid mitmesuguste lahuste pH väärtuste juures. Näidati, et  $\text{ClO}_4^-$  ja  $\text{NO}_3^-$ -ioonide adsorptsioon vismutil ja elavhõbedal on lähedased. Tulemused erinevate leeliskatioonidega tõendavad viimaste spetsiifilise adsorptsiooni võimalikkust vismutil.

## ADSORPTION OF INORGANIC IONS ON BISMUTH ELECTRODE

K. Palts, U. Palm, V. Past, R. Pullerits

Summary

According to the results of differential capacity measurements on solid bismuth drop electrode in KF solutions the zero charge potential of bismuth is  $-0,39 \pm 0,01$  V The limits of the ideal polarizability of Bi electrode at various pH values of the solutions were determined. The amount of adsorbed  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{NO}_3^-$  ions on bismuth is close to that of the mercury electrode. The results of alkali metal cation adsorption imply their specific adsorption.



## К СТРОЕНИЮ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ВИСМУТЕ

К. Пальтс, Р. Пуллеритс, В. Паст

Кафедра неорганической химии

По экспериментальным данным дифференциальной емкости висмутового электрода в растворах NaF и KF рассчитаны значения емкости плотного слоя  $C_r$  и показано, что  $C_r$  не зависит от концентрации раствора. В связи с объяснением формы кривых зависимости  $C_r$  от заряда поверхности высказано предположение, что молекулы воды адсорбируются на поверхности висмута прочнее, чем на ртути. С помощью методов количественной обработки данных измерения дифференциальной емкости определены относительные поверхностные избытки ионов, заряд специфически адсорбированных анионов и потенциал в плоскости максимального приближения  $\psi_1$  для висмута в растворах KF, KCl, KBr и KI. Подтверждена применимость теоретических представлений о строении двойного слоя, развитых для ртути, в случае твердого висмутового электрода.

В случае многих твердых металлов дифференциальная емкость двойного электрического слоя является основным источником информации о свойствах межфазной границы электрод/электролит. Отсутствие достаточно полных и воспроизводимых данных о зависимости емкости двойного слоя от потенциала и состава раствора не позволяет в настоящее время считать выясненными границы применимости метода измерения дифференциальной емкости к твердым электродам.

Раньше было показано [1], что общая форма зависимости дифференциальной емкости  $C$  от потенциала  $\phi$  на висмуте в разбавленных растворах электролитов оказывается близкой к такой зависимости в случае ртутного электрода. В настоящей работе сделана попытка применить некоторые разработанные на примере ртути методы количественной интерпретации результатов емкостных измерений к твердому висмутовому электроду.

Так как специфика твердой поверхности должна отражаться, в первую очередь, в свойствах плотной части двойного слоя, мы

считали целесообразным выяснить закономерности изменения дифференциальной емкости плотного слоя  $C_r$  с зарядом поверхности  $\epsilon$  при отсутствии специфически адсорбированных частиц. Значения  $C_r$  были определены с помощью представления о двойном слое, как состоящем из двух последовательно соединенных конденсаторов [2], и теории диффузного двойного слоя Гуи-Чепмена [2]. В качестве исследуемого электролита мы использовали фтористые натрий и калий, так как, согласно экспери-

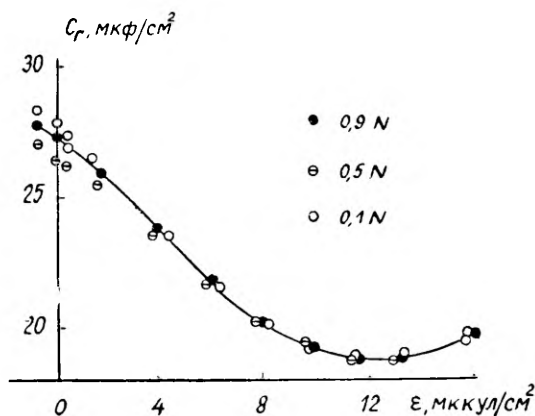


Рис. 1. Зависимость емкости плотной части двойного слоя от заряда поверхности висмутового электрода при разных концентрациях раствора NaF

ментальным данным [3], ион  $F^-$  не адсорбируется специфически на висмуте.

Нами было установлено, что  $C_r$  висмутового, как и ртутного [2] электрода практически не зависит от концентрации электролита в 0,1—0,9 N растворах NaF (рис. 1)

На рис. 2 сопоставлены  $C_r$   $\epsilon$ -кривые для ртути [4] и для висмута в 0,1 N растворе KF. Зависимость емкости плотного слоя от заряда поверхности на висмуте несколько отличается от таковой на ртути.

Заметное различие в значениях  $C_r$  на висмуте и на ртути при нулевом заряде поверхности электродов может быть обусловлено несколько более прочной адсорбцией молекул воды на висмуте. Известно, что  $C_r$  пропорциональна отношению  $D_1/d_1$  [5], где  $D_1$  и  $d_1$  — диэлектрическая постоянная и толщина плотного слоя. Более сильное взаимодействие молекул воды с незаряженной поверхностью металла является причиной частич-

ной ориентации диполей воды. Ориентация вызывает уменьшение диэлектрической постоянной плотного слоя в точке нулевого заряда. Толщина плотного слоя, определяемая диаметром молекулы растворителя и радиусом основного иона в диффузном слое [5], по-видимому, меньше зависит от упомянутого взаимодействия. Вывод об увеличении адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  при переходе от ртути к висмуту вытекает также из данных изучения адсорбции алифатических спиртов на висмуте [6].

С другой стороны, так как более прочно связанный слой растворителя препятствует внедрению ионов в плотную часть

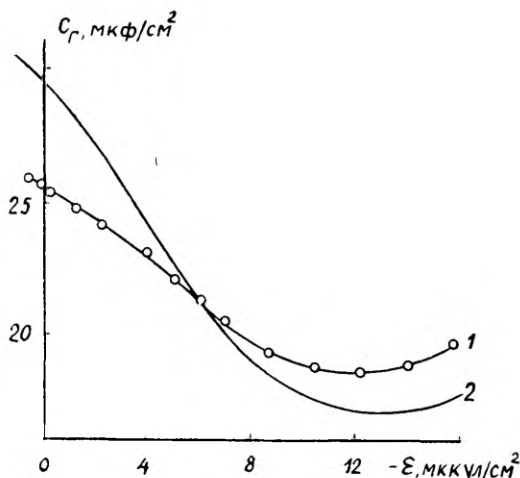


Рис. 2. Кривые емкости плотного слоя висмута (1) и ртутного (2) электродов в  $0,1 N$  растворе  $\text{KF}$ .

двойного слоя, специфическая адсорбция анионов на висмуте должна быть более слабой. Этот вывод подтверждается опытом: вызываемое анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  смещение потенциала нулевого заряда (п.н.з.) в  $0,1 N$  растворах солей калия в случае висмута около 1,5—1,7 раза меньше, чем в случае ртути [7].

Для количественного выражения адсорбции ионов нами использовалась схема расчета ионных компонентов заряда двойного слоя, которая в принципе аналогична приведенной в [8]. С этим была предпринята проверка применимости теоретических рассуждений, разработанных для жидкого ртутного электрода, в случае твердого висмута. Упомянутая схема расчета позволяет определить относительные поверхностные избытки ионов по одним данным измерения дифференциальной емкости. Таким образом, оказывается возможным детальное изучение поверхностного

слоя твердых металлов, для которых не применимы термодинамические методы исследования строения межфазной границы и адсорбции. Результаты количественного определения относительного поверхностного избытка ионов и распределения потенциала в диффузном слое из данных измерения дифференциальной емкости твердых электродов публикуются впервые.

Проведенный нами расчет для 0,06, 0,08 и 0,10 *N* растворов KF, KCl, KBr и KI содержал следующие этапы.

1) Определение величины  $(\delta C_+/\delta \varphi_-)_\mu$  с помощью уравнения

$$F \left( \frac{\delta C}{\delta \mu} \right) \varphi_- = - \left( \frac{\delta C_+}{\delta \varphi_-} \right)_\mu, \quad (1)$$

где  $\mu$  — химический потенциал электролита,  $\varphi_-$  — потенциал исследуемого электрода по отношению к электроду сравнения, обратимому по аниону,  $C_+$  — компонент дифференциальной емкости, соответствующий изменению заряда адсорбированных на электроде катионов с изменением  $\varphi_-$ .

Выбор концентраций исследуемых растворов основан на двух требованиях: во-первых, разница между концентрациями должна быть достаточно мала, чтобы оправдывать равенство:

$$\frac{\delta C}{\delta \mu} \approx \frac{\Delta C}{\Delta \mu},$$

во-вторых, названная разница должна быть достаточной для получения надежных значений  $\Delta C$ . Следует иметь в виду, что используемая методика позволяла измерять емкость с точностью не более 0,2 мкф/см<sup>2</sup>. Таким образом, необходимая точность была обеспечена лишь в том случае, если  $\Delta C$  в достаточной степени превышало 0,2 мкф/см<sup>2</sup>.

2) Графическое интегрирование кривых зависимости  $(\delta C_+/\delta \varphi_-)_\mu$  от  $\varphi_-$  — для определения значений  $C_+$ :

$$C_+ = \int \frac{\delta C_+}{\delta \varphi_-} d\varphi_- + K_1. \quad (2)$$

3) Вычисление поверхностных избытков катионов,  $FG_+$ , графическим интегрированием  $C_+$ ,  $\varphi$ -кривых:

$$FG_+ = - \int C_+ d\varphi_- + K_2. \quad (3)$$

Постоянные интегрирования,  $K_1$  и  $K_2$ , для KF вычислялись с помощью уравнений теории диффузного слоя [8]. В случае растворов KCl, KBr и KI величины  $K_1$  и  $K_2$  были найдены из значений  $C_+$  и  $FG_+$ , определенных для KF при достаточно отрицательном заряде поверхности, где присутствием анионов в поверхностном слое можно было пренебречь.

4) Определение поверхностных избытков анионов,  $F\Gamma_-$ , согласно уравнению

$$\varepsilon = -F(\Gamma_+ - \Gamma_-) \quad (4)$$

5) Вычисление заряда специфически адсорбированных анионов в плотном слое —  $\varepsilon_1^-$  из уравнений

$$\varepsilon^+ = F\Gamma_+ = A \left[ \exp \left( \frac{F\psi_1}{2RT} \right) - 1 \right], \quad (5)$$

$$\varepsilon_2^- = -A \left[ \exp \left( \frac{F\psi}{2RT} \right) - 1 \right] \quad (6)$$

$$\varepsilon^- = -F\Gamma_- = \varepsilon_1^- + \varepsilon_2^-, \quad (7)$$

где  $A = [DRTc(2\pi)^{-1}]^{1/2}$  ( $D$  — диэлектрическая проницаемость),  $\varepsilon^+$  — общий катионный заряд (полагается, что катионы  $K^+$  на висмуте специфически не адсорбируются),  $\varepsilon^-$  — общий анионный заряд,  $\varepsilon_2^-$  — анионный заряд в диффузном слое,  $\psi_1$  — потенциал в плоскости максимального приближения.

Кривые зависимости поверхностных избытков,  $F\Gamma_+$  и  $F\Gamma_-$ , от потенциала  $\varphi$  представлены на рис. 3. По мере возрастания

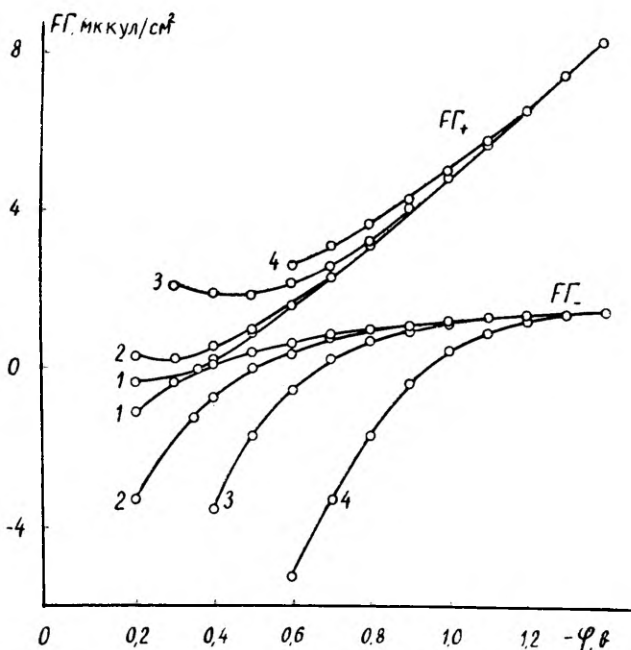


Рис. 3. Кривые поверхностных избытков катионов ( $F\Gamma_+$ ) и анионов ( $F\Gamma_-$ ) в 0,08 N растворах: 1 — KF, 2 — KCl, 3 — KBr, 4 — KI.

отрицательного заряда поверхности значения поверхностного избытка анионов приближаются к небольшому предельному положительному значению, указывая на определенную отрицательную адсорбцию анионов под влиянием сильной отрицательной поляризации. На кривых зависимости  $\Gamma_{+}$  от  $\varphi$  наблюдается соответствующая часть отрицательных  $\Gamma_{+}$  при положительном заряде поверхности только в случае KF. Растворам KCl и KBr характерно замедление снижения  $\Gamma_{+}$  по мере смещения  $\varphi$  в

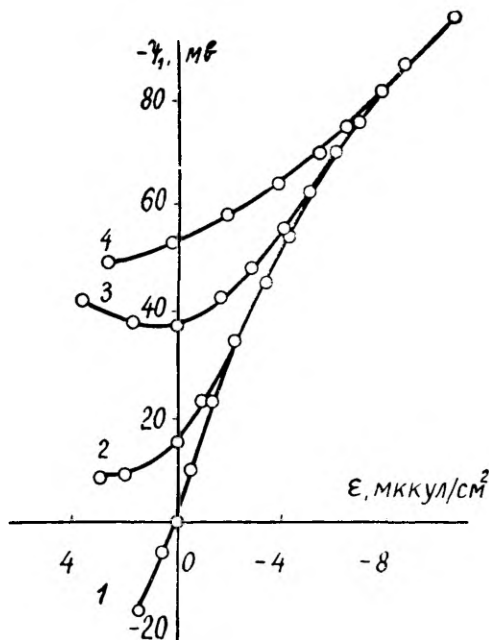


Рис. 4. Зависимость потенциала  $\psi_1$  от заряда поверхности в 0,08 N растворах: 1 — KF, 2 — KCl, 3 — KBr, 4 — KI.

положительную сторону, а также образование минимума на  $\Gamma_{+}$ ,  $\varphi$ -кривой вблизи точки нулевого заряда. Это явление можно связывать с совместным действием катионов и поверхностно-активных анионов, которое сопровождается перезарядкой поверхности электрода [2]. Аналогичное объяснение можно дать форме  $\psi_1$ ,  $\epsilon$ -кривых на рис. 4.

Для случая KI выбранный нами интервал концентраций менее надежен, так как из-за очень резкого анодного подъема  $S$ ,  $\varphi$ -кривых определение  $\Delta S$  прямо из графиков становится неточным. В связи с этим нам не удалось достичь для KI обла-

сти достаточно положительных потенциалов, где появляется минимум на  $\Gamma_{-}$ ,  $\varphi$ - и  $\psi$ ,  $\varepsilon$ -кривых.

На рис. 5 представлены кривые зависимости  $\varepsilon_1^-$  от  $\varepsilon$  для 0,08 *N* растворов KF, KCl, KBr и KI.

Сравнение значений  $\varepsilon_1^-$  при нулевом заряде поверхности для ртути [9] и висмута показывает, что адсорбируемость галогенидных ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  на висмуте примерно в 2 раза меньше, чем на ртути. Такое ослабление адсорбции может быть связано с

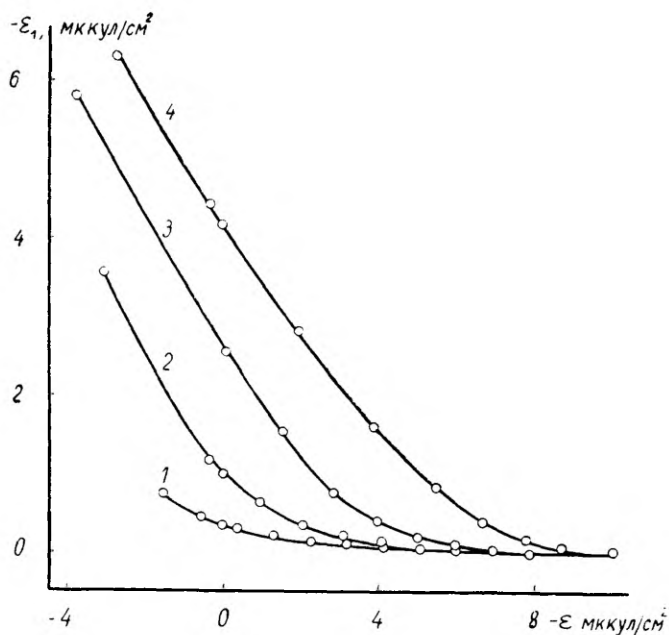


Рис. 5. Количество специфически адсорбированных анионов на висмуте в 0,08 *N* растворах: 1 — KF, 2 — KCl, 3 — KBr, 4 — KI.

меньшей прочностью ковалентной связи металла с анионом. Сравнение констант неустойчивости соответствующих комплексных соединений Bi и Hg показывает, что между влиянием природы металла на адсорбцию анионов и стабильностью соответствующих комплексных ионов имеется аналогия [10].

На основании полученных данных нельзя сделать однозначного вывода относительно адсорбции иона  $\text{F}^-$  на висмуте, поскольку соответствующие эффекты (см. рис. 5) по величине не выходят за рамки погрешности метода.

Получение данных о двойном слое и, в первую очередь, о величине  $\psi_1$ -потенциала имеет существенное значение с точки зрения интерпретации результатов кинетических измерений на твердых электродах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм, У. В., Паст, В. Э., Пуллеритс, Р. Я., Электрохимия, **2**, 604 (1966).
2. Grahame, D. C., Chem. Rev., **41**, 441 (1947).
3. Паст, В., Пальм, У., Пальтс, К., Пуллеритс, Р., (в настоящем выпуске).
4. Grahame, D. C., Higinbotham, A. E., Deane, F. R. M., Trans. Philadelphia Sympos on Electrode Processes. N. Y., 1959, p. 197.
5. Ross Macdonald, J., Barlow, Jr. C. A., Proc. First Austral. Confer. on Electrochem., 1963, p. 199.
6. Пуллеритс, Р. Я., Пальм, У. В., Паст, В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 125.
7. Паст, В., Пальм, У., Пальтс, К., Пуллеритс, Р., Хага, М., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 114.
8. Grahame, D. C., Soderberg, B. A., J. Chem. Phys., **22**, 449 (1954).
9. Делахей, П., Двойной слой и кинетика электродных процессов. Изд. «Мир», М., 1967.
10. Яцимирский, К. Б., Васильев, В. П., Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 1959.

Поступила 19/X 1968

## ELEKTRILISE KAKSIKKIHI STRUKTUURIST VISMUTIL

K. Paltis, R. Pullerits, V. Past

### Resümee

Töös on näidatud, et tahke tilgakujulise Bi-elektroodi kompaktsel kaksikkihi mahtuvus  $C_r$  ei sõltu elektrolüüdi lahuse kontsentratsioonist.  $C_r$  ja elektroodi pinnalaengu  $q$  vahelise sõltuvuse iseloomu järgi on oletatud, et vee molekulid adsorbeeruvad vismutil tugevamini kui elavhõbedal. Katseandmete matemaatilise töötamise tulemusena on tõestatud, et Hg-elektroodi käitumise põhjal väljatöötatud kaksikkihi teooria on raskendatav Bi korral.



# ON THE STRUCTURE OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON BISMUTH

K. Palts, R. Pullerits, V. Past

## S u m m a r y

Basing upon the calculated values of the inner region capacity the similarity of the structure of the compact electrical double layer on bismuth for different concentrations of NaF solutions has been shown. The components of the charge and the potential drop across the inner region of the ionic double layer have been determined from the double layer capacity measurements of bismuth electrode in KF KCl, KBr and KI solutions.

## ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ВИСМУТЕ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

Р. Пуллеритс, У. Пальм, В. Паст  
Кафедра неорганической химии

Адсорбция этилового спирта в широком интервале концентраций изучалась на твердом каплевидном висмутовом электроде в растворах 0,1 *N* K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или насыщенных по отношению к NaCl. Параметры, характеризующие структуру и свойства адсорбированного слоя C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН молекул, рассчитывались из кривых дифференциальной емкости по адсорбционной теории Фрумкина—Дамаскина. Полученные результаты, хорошо согласующиеся с данными для ртутного электрода, свидетельствуют об относительно небольшом влиянии специфических свойств поверхности твердого висмута на адсорбцию C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН.

В многочисленных измерениях дифференциальной емкости *S* жидких электродов (Hg, Ga) в присутствии алифатических спиртов [1—3] была подтверждена количественная теория емкостных кривых [4—6], основывающаяся на адсорбционной изотерме Фрумкина [4],

$$Bc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta), \quad (1)$$

где *B* — константа адсорбционного равновесия,  $\Theta$  — степень заполнения поверхности органическим веществом при его концентрации *c*, *a* — аттракционная постоянная. Недавно было показано, что адсорбционная теория Фрумкина—Дамаскина успешно применима и при изучении адсорбции некоторых алифатических спиртов на твердых висмуте [7] и свинце [8], поверхность которых выглажена специальными приемами [8, 9]. Настоящая работа предпринята с целью выяснения закономерностей адсорбции этилового спирта на гладком висмутовом электроде в случае различного состава фона. Для выяснения возможности расширения

применимости количественной теории адсорбции органических соединений на электродах и для описания адсорбции  $C_2H_5OH$  на твердом висмуте параметры  $a$ , емкость  $C'$  при предельном заполнении поверхности  $\Theta=1$ , предельный скачок адсорбционного потенциала  $\varphi_N$ , постоянная  $A$  и разность свободных стандартных энергий адсорбции  $C_2H_5OH$  и  $H_2O - \Delta G_A^0$  рассчитывались по методам расчета, разработанным Дамаскиным [1, 2], и сопоставлялись с соответствующими значениями ртутного электрода.

### Экспериментальная часть

Измерение дифференциальной емкости твердого каплевидного висмутового электрода в зависимости от потенциала проводилось с помощью моста Р-568 при температуре  $20 \pm 0,1^\circ C$  и частоте 200 гц [7]. Адсорбция этилового спирта исследовалась при различных концентрациях ( $c=0,1-8 M$ ) в водных растворах, содержащих в качестве фона 0,1 г-экв/л  $K_2SO_4$  или  $H_2SO_4$

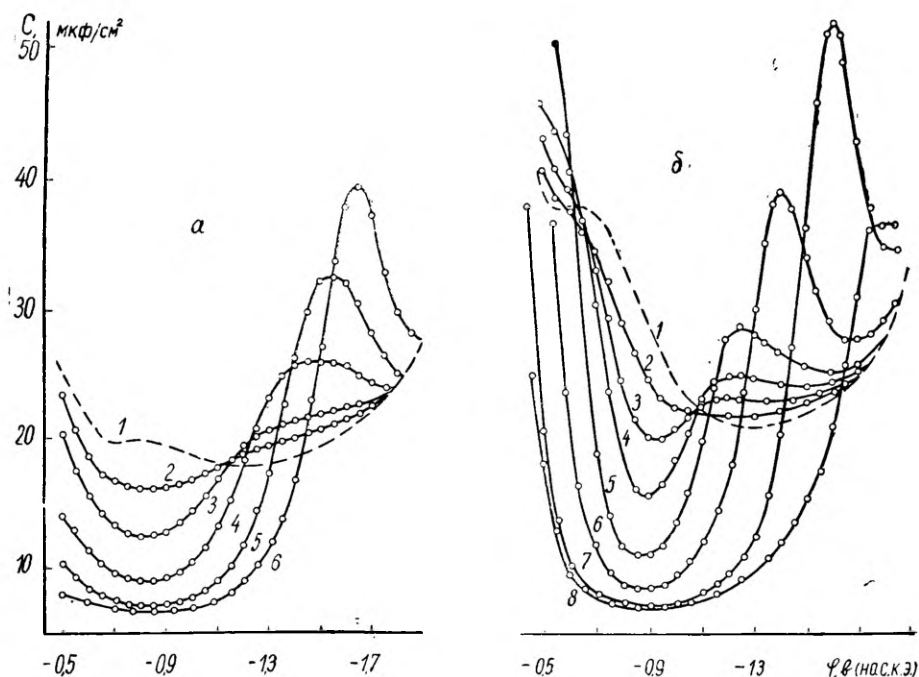


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода.  $a$  — в 0,1  $N$   $K_2SO_4$  с добавками этилового спирта (1 — 0, 2 — 0,5, 3 — 1,0, 4 — 2,0, 5 — 4,0, 6 — 8,0  $M$ ),  $б$  — в растворах, насыщенных по отношению к  $NaCl$  с добавками этилового спирта (1 — 0, 2 — 0,1, 3 — 0,2, 4 — 0,3, 5 — 0,5, 6 — 1,0, 7 — 8,0  $M$  и 8 — 96%).

(кислый раствор использовался во избежание окисления висмута в области положительных зарядов поверхности), или в насыщенных по отношению к NaCl растворах. В работе применялся дважды в колонке Янсена (12 теоретических тарелок) перегнанный 96,6%-ный этиловый спирт. Соли и вода очищались по ранее описанной методике [7].

Как показывает рис. 1, близкая аналогия между висмутовым и ртутным электродами, наблюдаемая при изучении адсорбции *n*-амилового спирта методом измерения дифференциальной емкости [7], имеет место и в случае  $C_2H_5OH$ . На рис. 1 изображены  $C, \varphi$ -кривые висмутового электрода в растворах 0,1 *N*  $K_2SO_4$  (а) и насыщенных NaCl (б) с различными добавками  $C_2H_5OH$ .

Для определения изотермы адсорбции  $C_2H_5OH$  на Bi при потенциалах максимальной адсорбции  $\varphi_M$  необходимые значения  $\Theta$  вычислялись из уравнения

$$C = C_0(1 - \Theta) + C'\Theta, \quad (2)$$

где  $C_0$  — значение емкости при  $\Theta = 0$ . Значения  $C'$  определялись по зависимости обратного значения емкости в минимуме  $C, \varphi$ -кривой от обратной концентрации  $1/c$ . Если в растворе  $C_2H_5OH$ , насыщенном NaCl, зависимость  $1/C$  от  $1/c$  в первом приближении может быть выражена прямой линией с очень небольшим значением коэффициента наклона в исследованном интервале концентраций  $C_2H_5OH$  и значение  $C'$  определялось экстраполяцией  $1/C, 1/c$ -прямой к  $1/c = 0$ , то в 0,1 *N* растворе  $K_2SO_4$  эта зависимость имеет явно выраженный максимум при концентрации  $C_2H_5OH$  6 *M* (рис. 2). В последнем случае значением  $C'$  считалась емкость, соответствующая максимуму  $1/C, 1/c$ -кривой. Этот максимум обусловлен, по-видимому, уменьшением расстояния

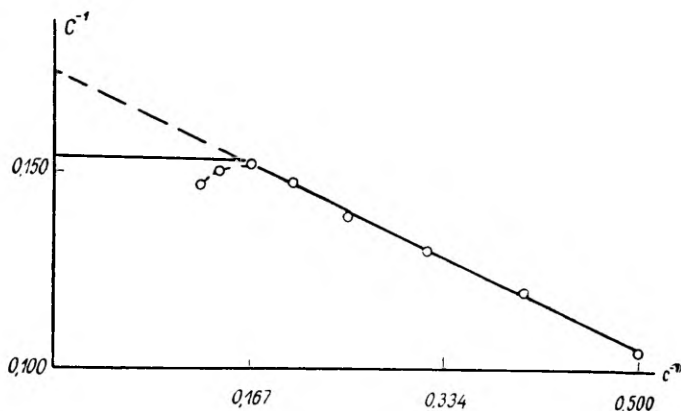


Рис. 2. Зависимость обратной величины предельной емкости висмутового электрода от обратной концентрации этилового спирта в растворе 0,1 *N*  $K_2SO_4$ .

между обкладками двойного электрического слоя в результате частичной дегидратации катионов фона в концентрированных растворах этилового спирта.

Изотерма адсорбции  $C_2H_5OH$  на висмуте в координатах  $\Theta$ ,  $\epsilon$  приведена на рис. 3 как для  $0,1 N K_2SO_4$  (а), так и для насыщенного раствора  $NaCl$  (б). Полученные результаты свидетельствуют о значительном повышении адсорбции спирта на висмуте при увеличении концентрации электролита в растворе. Для достижения одинакового значения  $\Theta$  требуется примерно трехкратное повышение содержания  $C_2H_5OH$  в растворе  $0,1 N K_2SO_4$  по

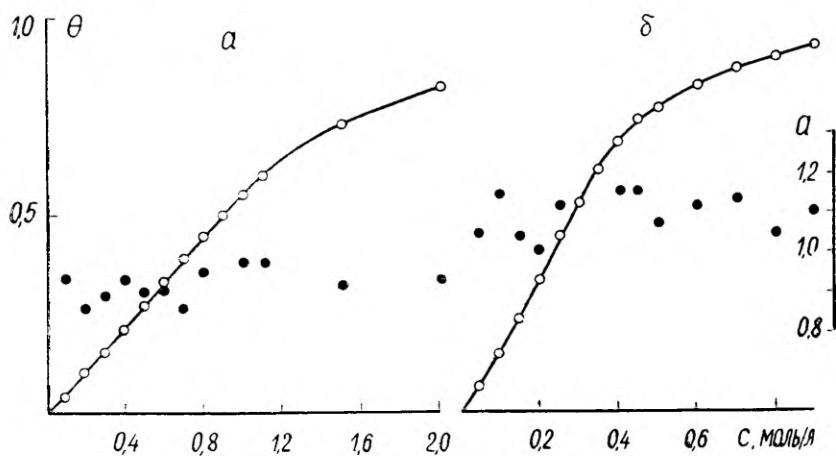


Рис. 3. Изотермы адсорбции этилового спирта при потенциале максимальной адсорбции в растворах  $0,1 N K_2SO_4$  (а) и насыщенного по отношению к  $NaCl$  (б). Постоянные аттракционного взаимодействия, найденные для разных концентраций по формуле (3), изображены темными точками.

сравнению с содержанием спирта в насыщенном растворе  $NaCl$ . Аналогичное явление наблюдалось раньше при изучении адсорбции  $C_2H_5OH$  по измерению электрокапиллярных и емкостных кривых ртутного электрода [2, 10]. При объяснении рассматриваемого эффекта следует учитывать, что электрическое поле, создаваемое в растворе ионами соли, выталкивает малополярные молекулы спирта из раствора на межфазную границу, вызывая тем самым повышение поверхностной активности спирта. Интересно отметить, что явление понижения поверхностной активности спирта при относительно высоких его концентрациях в растворе, наблюдаемое в электрокапиллярных измерениях на ртути [10], имеет место, по-видимому, и на отрицательно заряженном висмутовом электроде. В пользу этого допущения говорит слабо выраженный максимум на  $\epsilon$ ,  $\phi$ -кривой рис. 1б (кривая 8), который может быть результатом уменьшения адсорбции  $C_2H_5OH$  в 96%-ном растворе.

S-образная форма изотерм адсорбции  $C_2H_5OH$  на рис. 3 обусловлена аттракционным взаимодействием молекул спирта в адсорбционном слое. Значение постоянной аттракционного взаимодействия  $a$  было определено при помощи сопоставления уравнения (1) с экспериментальной изотермой  $\Theta, y$  (относительная концентрация  $y = c/c_{\Theta=0,5}$ ) согласно.

$$a = \frac{2,3}{1-2\Theta} \lg \frac{y(1-\Theta)}{\Theta} \quad (3)$$

при потенциале максимальной адсорбции  $\varphi_M$  для различных концентраций  $C_2H_5OH$ . Как в случае ртути [2], так и на висмуте в насыщенном растворе  $NaCl$  взаимодействие молекул  $C_2H_5OH$  в адсорбционном слое несколько выше, чем в растворе  $0,1 N K_2SO_4$ : значения  $a$  для висмута равны 1,10 (насыщенный  $NaCl$ ) и 0,92 ( $0,1 N K_2SO_4$ ). Этот результат подтверждается также более четко выраженной формой пиков десорбции в случае насыщенного раствора  $NaCl$ .

Зависимость постоянной  $a$  от  $\varphi$  оценивалась по приведенным изотермам адсорбции  $\Theta, y$ , построенным при потенциалах, отличных от  $\varphi_M$ , с помощью уравнения

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \Theta) + \varepsilon'\Theta, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon'$  — соответственно заряды поверхности при  $\Theta=0$  и  $\Theta=1$ . Результаты расчета показали, что в интервале потенциалов от  $-0,5$  в до  $-1,4$  в (против нас. к. э.)  $a$  от  $\varphi$  практически не зависит.

Значения параметров  $\varphi_N$ ,  $-\Delta G_A^0$  и площади  $S$ , приходящейся на одну адсорбированную молекулу на висмуте, рассчитывались из экспериментальных  $S, \varphi$ -кривых по теории Дамаскина [1, 2]. Как будет видно ниже, и при сравнении указанных характеристик выявляется далекоидущая аналогия между висмутом и ртутью.

Значение  $\varphi_N$  для  $0,1 N$  раствора  $K_2SO_4$  с добавкой  $C_2H_5OH$ , рассчитанное по уравнению

$$\varphi_N = - \frac{C_0 - C'}{C'} \varphi_M, \quad (5)$$

равняется  $0,36$  в, что точно совпадает с  $\varphi_N$  для ртутного электрода [2]. Поскольку для насыщенного раствора  $NaCl$  емкость  $C_0$  сильно изменяется с потенциалом, то значение  $\varphi_N$  определялось не по уравнению (5), а из  $\varepsilon, \varphi$ -кривой в  $8 M$  растворе  $C_2H_5OH$  с фоном  $NaCl$ . Кривая зависимости заряда поверхности  $\varepsilon$  от  $\varphi$  получалась графическим интегрированием экспериментальных  $S, \varphi$ -кривых. При определении постоянной интегрирования  $\varepsilon_0$  при  $\varphi_M$  учитывался сдвиг потенциала нулевого заряда

$\varphi_{т.н.э.}$  в отрицательную сторону под действием специфической адсорбции иона  $Cl^-$  (значение  $\varphi_{т.н.э.}$  в насыщенном растворе равняется  $-0,71$  в против нас. к. э.). Полученная величина  $\varphi_N$  для раствора  $NaCl$  имеет значение  $0,43$  в, что на  $0,07$  в превышает  $\varphi_N$  для  $0,1 N$  раствора  $K_2SO_4$ .

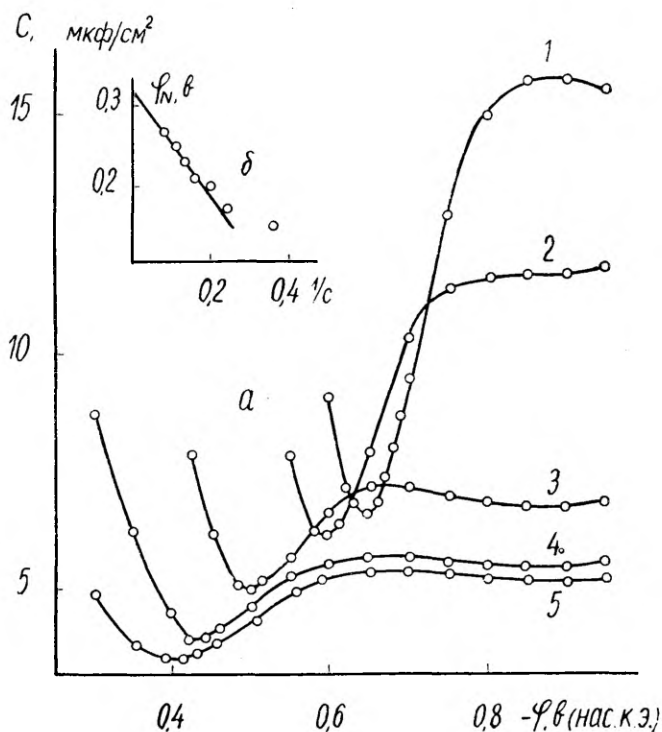


Рис. 4. а — зависимость дифференциальной емкости от потенциала висмутового электрода в растворе  $0,001 N H_2SO_4$  с добавками  $C_2H_5OH$  (1 — 0, 2 — 0,7, 3 — 2,7, 4 — 7,6, 5 — 11,6 M). б — зависимость адсорбционного скачка потенциала от обратной концентрации этилового спирта.

Следует подчеркнуть, что в силу постоянства величины поверхности твердого висмута значение  $\varphi_N$  может быть определено несколько точнее, чем в случае жидкого ртутного электрода с изменяющейся площадью.

Рис. 4 показывает, что и на висмуте можно определить предельный скачок адсорбционного потенциала независимым методом по расположению минимума  $C, \varphi$ -кривых в растворах  $0,001 N H_2SO_4$  с различным содержанием  $C_2H_5OH$ . Экстраполяция зависимости потенциала минимума от обратной концентрации

$C_2H_5OH$  дает  $\varphi_N = 0,33$  в, что согласуется с вышеприведенным значением  $\varphi_N$  для  $0,1 N K_2SO_4$ .

Необходимые для вычисления величин  $S$  и  $-\Delta G_A^0$  приближенные значения постоянных уравнений Фрумкина [4]  $A$  и  $B_0$  рассчитывались по уравнениям

$$A \approx [\Delta E + C'(\varphi_v - \varphi_n)\varphi_N - \frac{C'}{2}(\varphi_v^2 - \varphi_n^2)]/2,3 \Delta \lg c, \quad (6)$$

$$B_0 \approx \exp(-a_0)/c_{\theta=0,5}, \quad (7)$$

$$\lg B_0 \approx -\lg c - a_0/2,3 + [E + C'\varphi_{\max}(\varphi_N - \varphi_{\max}/2)]/2,3A, \quad (8)$$

где  $E$  определялось двукратным численным интегрированием дифференциальной емкости в чистом растворе фона по  $\varphi$  и  $\varphi_{\max}$  обозначает потенциал пика десорбции на  $C, \varphi$ -кривой.  $\Delta E$  выражает разницу значений  $E$  при двух потенциалах пика  $\varphi_v$  и  $\varphi_n$ , соответствующих двум концентрациям органического вещества  $c_v$  и  $c_n$ , а  $\Delta \lg c = \lg c_v - \lg c_n$ . Как известно, уравнения (6) и (8) выведены при условии  $a \geq 1$ , но поскольку для  $C_2H_5OH$  значение  $a$  на висмуте близко к единице, то можно предположить, что постоянные  $A$  и  $B_0$  получаются по (6) и (8) довольно точными. Уравнение (7) применимо с допущением, что величины  $B_0$  и  $a_0$  (значения  $B$  и  $a$  при  $\varphi=0$ ) не очень отличаются от их значений при потенциале  $\varphi_m$ . В случае раствора  $0,1 N K_2SO_4$  с этиловым спиртом уравнения (7) и (8) дают для  $B_0$  практически одинаковые значения —  $0,46$  и  $0,48$  л/моль. В то же время для насыщенных растворов  $NaCl$  с добавками  $C_2H_5OH$  по уравнению (8) значение  $B_0$  получается значительно выше, чем по уравнению (7). Расхождения в значениях  $B_0$  обусловлены, по-видимому, неточностью определения  $E$  в уравнении (8), вызванной тем, что равновесная концентрация  $NaCl$  в растворе изменяется с содержанием  $C_2H_5OH$  в системе.

Разность стандартных свободных энергий адсорбции этилового спирта и воды на висмуте при  $\varphi=0$ , вычисленная по соотношению

$$-\Delta G_A^0 = RT \ln 55,5 B_0, \quad (9)$$

равняется  $1,87$  ккал/моль в  $0,1 N$  растворе  $K_2SO_4$ , что мало отличается от  $-\Delta C_A^0$  для ртутного электрода. В насыщенном растворе  $NaCl$  значение  $-\Delta G_A^0$  несколько выше и составляет  $2,42$  ккал/моль, что отражает увеличение адсорбируемости спирта при переходе к насыщенному раствору соли.

Для раствора  $C_2H_5OH$  на фоне  $0,1 N K_2SO_4$  получается по уравнению (6)  $A = 1,73$  мкдж/см<sup>2</sup>, чему соответствует величина предельной адсорбции этилового спирта на висмуте  $\Gamma_{\infty} = 7,00 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> и площадь одной адсорбированной моле-



кулы  $S=23,6 \text{ \AA}^2$  Полученное значение  $S$ , лишь немного превышающее площадь неразветвленной углеводородной цепи в конденсированных пленках спиртов ( $20\text{--}21 \text{ \AA}^2$ ) [2], свидетельствует о малом количестве молекул  $\text{H}_2\text{O}$  между адсорбированными молекулами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на поверхности висмута.

Для более наглядного сопоставления характеристик адсорбции этилового спирта на висмуте с данными ртутного электрода [2] составлена сводная таблица наиболее важных величин как для  $0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$ , так и для насыщенного раствора  $\text{NaCl}$ . Приведенные в таблице величины имеют следующие единицы:  $C'$  (мкф/см<sup>2</sup>),  $\varphi_N$  (в),  $A$  (мкдж/см<sup>2</sup>),  $B_0$  (л/моль),  $c_{\Theta=0,5}$  (моль/л),  $\Gamma_{\infty}$  (моль/см<sup>2</sup>),  $S$  ( $\text{\AA}^2$ /молекулу),  $-\Delta G_A^0$  (ккал/моль)

Т а б л и ц а

Металл	Фон	$a$	$C'$	$\varphi_N$	$A$	$B_0$	$c_{\Theta=0,5}$	$\Gamma_{\infty}$ 10 <sup>19</sup>	$S$	$-\Delta G_A^0$
Висмут 20° С	0,1 N $\text{K}_2\text{SO}_4$	0,92	6,6	0,36	1,73	0,46	0,87	7,00	23,6	1,87
	нас. $\text{NaCl}$	1,10	6,8	0,43	—	1,15	0,29	—	—	2,42
Ртуть * 25° С	0,1 N $\text{NaF}$	0,80	6,4	0,36	—	0,46	(0,96)	—	—	1,92
	нас. $\text{NaCl}$	1,3	—	—	—	(0,76)	(0,36)	—	—	(2,21)

Табличные данные показывают, что различия в поведении адсорбированных молекул и в строении адсорбционного слоя на твердом висмуте и жидкой ртути незначительны и количественная теория адсорбции органических молекул на электродах [4—6] применима и в случае твердой поверхности, если выполнено условие ее идеальной поляризуемости. Однако определенное влияние на адсорбируемость спиртов играют и специфические свойства поверхности твердого висмута. Сравнение приведенных в таблице значений концентраций  $c_{\Theta=0,5}$  при заполнении поверхности спиртом  $\Theta=0,5$  на висмуте и ртути, показывает, что  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  адсорбируется на висмуте несколько лучше, чем на ртути. В то же время в случае высших алифатических спиртов адсорбция на ртути была выражена сильнее, чем на висмутовом электроде [11]. Можно предположить, что увеличение адсорбируемости алифатических спиртов на висмуте, по сравнению с ртутью, по мере уменьшения длины углеводородной цепи обус-

\* Приведенные в скобках величины рассчитаны из  $C, \varphi$ -кривых работы [2].

ловлено возрастанием специфического взаимодействия между поверхностными атомами висмута и кислородом в молекуле спирта. Раньше было отмечено [12], что природа полярной группы в молекуле алифатических соединений, несмотря на то, что при адсорбции на электроде она обращена в сторону раствора, оказывает все же некоторое влияние на поверхностную активность спиртов, кислот и аминов на ртути. В случае висмута взаимодействие кислородсодержащих групп с поверхностью электрода, по-видимому, должно быть больше в силу большего сродства кислорода к висмуту по сравнению с ртутью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин, Б. Б., Основные вопросы современной теоретической электрохимии. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 287.
2. Дамаскин, Б. Б., Сурвила, А. А., Рыбалка, Л. Е., Электрохимия, 3, 146, 927 (1967).
3. Григорьев, Н. Б., Багоцкая, И. А., Электрохимия, 2, 1449 (1966).
4. Frumkin, A. N., Z. Physik, 35, 792 (1926).
5. Дамаскин, Б. Б., Успехи химии, 34, 1764 (1965).
6. Frumkin, A. N., Damaskin, B. B., Modern Aspects of Electrochemistry, III. Butterworths, London, 1964, p. 149.
7. Пуллеритс, Р. Я., Пальм, У. В., Паст, В. Э., Электрохимия, 4, 728 (1968).
8. Григорьев, Н. Б., Мачавариани, Д. Н., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 61.
9. Пальм, У., Паст, В., Пуллеритс, Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 219, 63 (1968).
10. Майзлиш, Р. С., Твердовский, И. П., Фрумкин, А. Н., Ж. физ. химии, 28, 87 (1954).
11. Пуллеритс, Р. Я., Пальм, У. В., Паст, В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, стр. 125.
12. Каганович, Р. И., Дамаскин, Б. Б., Танжина, И. М., Электрохимия, 4, 867 (1968).

Поступила 05/XI 1968.

## ETANOLII ADSORPTSIOONI UURIMINE VISMUT-ELEKTROODIL DIFERENTSIAALMAHTUVUSE MEETODIL

R. Pullerits, U. Palm, V. Past

Resümee

Laias kontsentratsioonide vahemikus uuriti  $C_2H_5OH$  adsorptsiooni tilgakujulisel Bi-elektroodil 0,1 N  $K_2SO_4$  ja küllastatud NaCl lahustes. Adsorbeerunud etanooli molekulidest moodustunud kihi struktuuri iseloomustavad suurused leiti vismutil mõõdetud

diferentsiaalmahtuvuse kõveratest Frumkini ja Damaskini poolt loodud teooria järgi. Nii saadud tulemused on heas vastavuses elavhõbedal saadutega, mis viitab sellele, et vismuti tahke pinna spetsiifilistel omadustel on suhteliselt väike mõju etanooli adsorptsioonile.

## **A STUDY OF ADSORPTION OF ETHANOL ON BISMUTH BY MEANS OF DIFFERENTIAL CAPACITANCE MEASUREMENT METHOD**

**R. Pullerits, U. Palm, V. Past**

### **S u m m a r y**

The adsorption of ethanol was studied on the bismuth drop electrode in the solutions of 0,1  $N$   $K_2SO_4$  or saturated  $NaCl$  in wide range  $C_2H_5OH$  concentrations. The parameters, characterizing the structure of the adsorbed layer of ethanol molecules on the surface of bismuth, were calculated from the differential capacitance curves of Bi by means of the Frumkin — Damaskin adsorption theory. The results obtained in this way were in good agreement with the results of mercury and we can conclude that the specific properties of the solid surface of Bi have very little influence on the process of ethanol adsorption on Bi.

## К ВЛИЯНИЮ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

М. Мяги, М. Пярноя, У. Пальм  
Кафедра неорганической химии

Состояние поверхности медного катода в процессе выделения водорода изучалось в 0,9 *N* растворе  $H_2SO_4$ , содержащем различные концентрации добавки ионов  $Cl^-$  или  $I^-$  с помощью измерения спада потенциала после прекращения тока и снятия поляризационных кривых. Полученные результаты свидетельствуют о том, что под действием небольших концентраций добавок галогенидных ионов на поверхности меди накапливаются прочно связанные ионы  $Cl^-$  и  $I^-$ , существенно влияющие на закономерности выделения водорода.

По своей природе влияние добавок галогенидных ионов в кислых растворах на процесс катодного выделения водорода на меди является промежуточным по сравнению с ртутным и железным электродами [1]. Изучению действия добавок галогенидных ионов на катодно поляризованную медь обращено мало внимания [1, 2], и для выяснения механизма наблюдаемых явлений требуется дальнейшее исследование состояния медного катода в присутствии добавок галогенидных ионов в растворе. В данном сообщении излагаются результаты изучения состояния поверхности медного катода в кислых растворах с добавками ионов  $Cl^-$  и  $I^-$ , полученные методом снятия кривых спада потенциала после мгновенного прекращения внешнего тока [3] и снятием обычных поляризационных кривых зависимости перенапряжения  $\eta$  от плотности тока  $i$ .

### Экспериментальная часть

В качестве электродов использовалась электролитическая медь марки «особой чистоты ВЗ»\* в виде пластинок, поверх-

\* Количество примесей: Bi, Mn, As, Sn, Pb < 2.10–4%; Fe, Si, Mg, Ni, Sb, Zn < 3.10–4%.

ность которых была очищена путем механического шлифования стеклянным порошком. Измерения проводились в растворах 0,9 N  $H_2SO_4$ , содержащих различные концентрации добавки  $HCl$  ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  г-экв/л) или  $KI$  ( $10^{-7}$ – $10^{-1}$  г-экв/л). Применяемые реактивы и вода были предварительно тщательно очищены по ранее описанным методикам [4, 5]. Перед измерением изучаемые растворы очищались в отдельной части ячейки на медном като-

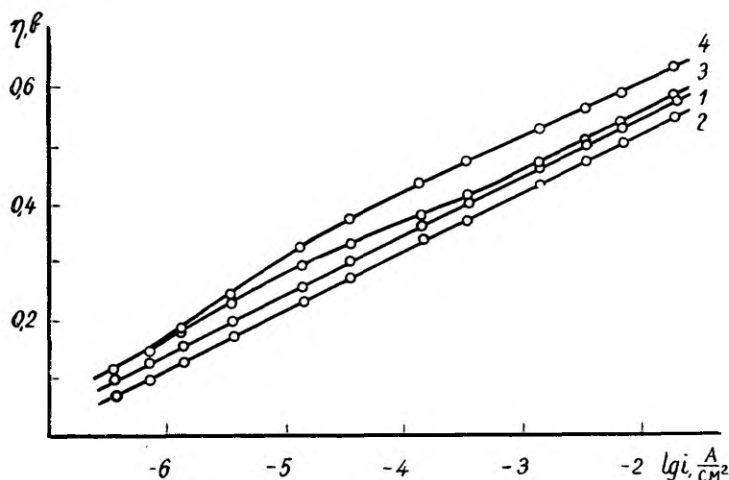


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на меди в 0,9 N растворе  $H_2SO_4$  (1) с добавкой 0,1 N  $HCl$  (2) и  $10^{-3}$  N и  $10^{-6}$  N  $KI$  (4).

де в течение 48 часов в условиях постоянного пропускания водорода при плотности тока  $2 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup>.

В случае каждого исследуемого электрода сначала была снята  $\eta$ ,  $lg i$ -кривая и кривые спада перенапряжения в чистом растворе 0,9 N  $H_2SO_4$ , а затем было прибавлено рассчитанное количество раствора  $HCl$  или  $KI$  и снова были сняты зависимости  $\eta$  от  $lg i$  и кривые спада перенапряжения. Прибавление соответствующего количества раствора соли осуществлялось с помощью специальной пипетки, припаянной к измерительной ячейке. Раствор прибавляемой добавки был предварительно тщательно освобожден от растворенного кислорода в отдельной части пипетки длительным пропусканием водорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что действие добавок ионов  $I^-$  и  $Cl^-$  на характеристики катодного выделения водорода на меди различно.  $\eta$ ,  $lg i$ -кривые на рис. 1, снятые в

растворах  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  (1).  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ N HCl}$  (2),  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 10^{-7} \text{ N KI}$  (3) и  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 10^{-6} \text{ N KI}$  (4), показывают, что примеси ионов  $\text{I}^-$  повышают, а ионов  $\text{Cl}^-$  понижают перенапряжение по сравнению с чистым раствором  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Этот результат согласуется с данными других исследователей [1]. Изменение значений  $\eta$  тем значительнее, чем выше концентрация добавки в растворе (кривые 3 и 4). Форма кривых 2,

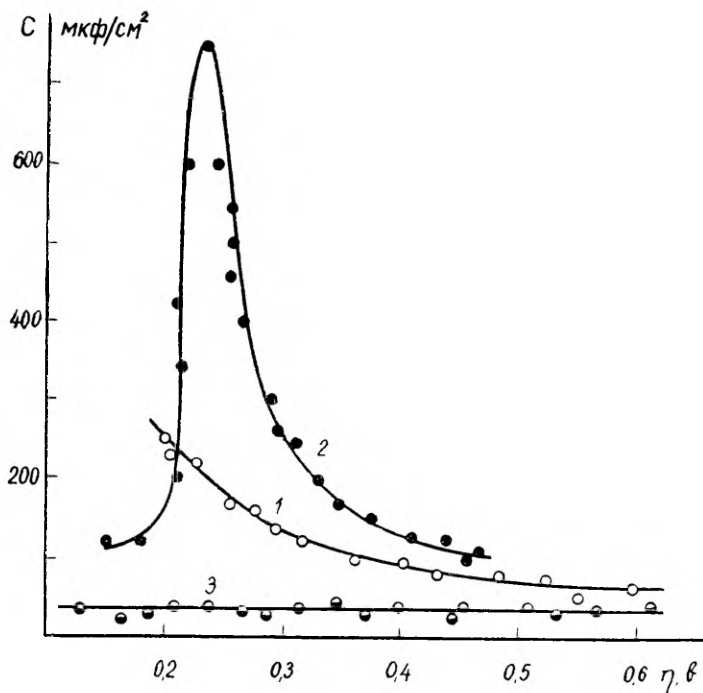


Рис. 2. Зависимость емкости медного катода от перенапряжения в  $0,9 \text{ N}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) с добавкой  $0,1 \text{ N HCl}$  (2) и  $10^{-3} \text{ N KI}$  (3).

3 и 4 на рис 1 показывает, что влияние ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$  зависит от перенапряжения и при высоких значениях  $\eta$  менее выражено.

Зависимость значений емкости  $C$  медного катода, рассчитанных по кривым спада перенапряжения, от  $\eta$  свидетельствует о значительном изменении состояния поверхности меди в присутствии добавок галогенидных ионов в растворе. Кривые зависимости  $C$  от  $\eta$  на рис. 2, полученные в растворах  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  (1).  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ N HCl}$  (2) и  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ N KI}$  (3), сильно различаются. Характерное для чистого раствора  $0,9 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  возрастание емкости по мере уменьшения значений  $\eta$  (кривая 1)

связано с изменением механизма катодного выделения водорода на меди в области низких перенапряжений [5].

Острый максимум на  $C, \eta$ -кривой, снятой при наличии в растворе ионов  $Cl^-$  (кривая 2), связан, по всей вероятности, с сильным взаимодействием поверхностных атомов  $Cu$  с ионами  $Cl^-$  в двойном электрическом слое. Источником значительных псевдоемкостей, достигающих до  $700 \text{ мкф/см}^2$ , может быть процесс отщепления электрона от атома меди с последующим взаимодействием с ионами  $Cl^-$ , согласно представлению [2]:  $Cu \rightarrow Cu^+ + e$ ;  $Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl$ . Оценка степени покрытия  $\Theta$  поверхности  $Cu$  с образующимся соединением, выполненная по площади максимума, дает для  $\Theta$  около 20% (коэффициент шероховатости поверхности меди 2,5). Резкий спад емкости при более положительных потенциалах, чем перенапряжение максимума, является, по-видимому, результатом блокировки активных центров поверхности катода продуктами взаимодействия  $Cu$  с ионами  $Cl^-$ . При увеличении концентрации  $KCl$  в растворе максимума на  $C, \eta$ -кривой смещается, как можно ожидать, в сторону более отрицательных  $\eta$ .

Аналогичная картина наблюдается и в случае добавки  $KI$  в концентрации  $10^{-7} \text{ г-экв/л}$ . Более низкие значения емкости и более высокие  $\eta$  при данной  $i$  (рис. 1), чем в присутствии ионов  $Cl^-$  а также менее остро выраженный максимум на  $C, \eta$ -кривой показывают, что хемосорбционная природа адсорбционной связи  $Cu-I^-$  выражена сильнее, чем  $Cu-Cl^-$ . В случае концентраций добавок  $KI$ , превышающих  $10^{-6} \text{ г-экв/л}$ , прочная хемосвязь между  $Cu$  и  $I^-$  образуется уже при высоких отрицательных перенапряжениях, что вызывает значительное повышение значений  $\eta$  (кривая 4, рис. 1) и уменьшение емкости до  $20-25 \text{ мкф/см}^2$  во всей исследованной области потенциалов. Противоположное действие отрицательного  $\psi_1$ -потенциала не компенсирует, как в случае ионов  $Cl^-$ , значительного понижения энергии адсорбции водорода в присутствии в растворе добавки  $KI$ , и перенапряжение  $\eta$  выше, чем в чистом растворе  $H_2SO_4$  [1].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иофа, З. А., Макарова, В. А., Электрохимия, 1, 230 (1965).
2. Hurlen, T., Acta chem. scand., 15, 630, 1231, 1239, 1246 (1961).
3. Пальм, У. В., Паст, В. Э., ДАН СССР, 146, 1374 (1962).
4. Мяги, М., Пальм, У., Плоом, М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 70 (1968).
5. Мяги, М., Пальм, У., Паст, В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 96 (1966).

Поступила 06/XI 1968.

# **HALOGENIIDIOONIDE MÕJUST VASE PINNA OLEKULE VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE PROTSESSIS**

**M. Mägi, M. Pärnoja, U. Palm**

## **R e s ü m e e**

Vase pinna olekut uuriti potentsiaali languse ja polarisatsioonikõverate meetodil 0,9 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses, millesse oli lisatud mitmesuguses kontsentratsioonis HCl või KI. Katseandmetest ilmneb, et vase pind kattub osaliselt keemilisele ühendile lähedaste omadustega kemisorbeerunud anioonidega, mis oluliselt mõjustavad vesiniku katoodse eraldumise seaduspärasusi.

# **THE INFLUENCE OF HALOGENIDE IONS ON THE STATE OF COPPER IN THE PROCESS OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION**

**M. Mägi, M. Pärnoja, U. Palm**

## **S u m m a r y**

The state of the copper surface in the cathodic hydrogen evolution reaction was studied in the 0,9 *N* solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with various concentrations of Cl<sup>-</sup>- and I<sup>-</sup>-ions by means of the potential decay and polarization measurements. The results of measurements showed that the surface of the copper cathode is partially covered with the chemisorbed halogenide ions that influences significantly the process of hydrogen evolution.



## К ПОЛЯРИЗАЦИОННОМУ ПОВЕДЕНИЮ АРМКО ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А. Кооритс, П. Нийнеметс

Кафедра неорганической химии

В настоящей работе изучались поляризация и состояние поверхности железа армко в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выяснилось, что предварительное катодное и анодное травление уменьшают скорость саморастворения железа в серной кислоте. Это связано с изменением состояния поверхности. С повышением активности раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  скорость коррозии увеличивается. При определении скорости коррозии по поляризационным кривым данные полученные по зависимостям  $\varphi = f(\log i)$  и  $\varphi = f(i)$ , совпадают. Для изучения изменений в скорости коррозии во времени целесообразно при- менять кривые  $\varphi = f(i)$ .

Подавляющее большинство коррозионных разрушений происходит в соответствии с законами электрохимической кинетики. Поэтому изучение электрохимических характеристик металлов при проведении коррозионных исследований имеет большое значение для понимания механизма и скорости протекания большинства коррозионных процессов.

При определении скорости коррозии часто применяются поляризационные измерения [1, 2, 3, 4]. Соотношение между параметрами поляризационных кривых и плотности тока саморастворения вытекает из электрохимической кинетики и выражается следующим уравнением:

$$i = i_c \left[ \exp \frac{\Delta\varphi}{b_k} - \exp \frac{-\Delta\varphi}{b_a} \right], \quad (1)$$

где  $i_c, i$  — плотности тока саморастворения и поляризации,  $\Delta\varphi$  — сдвиг потенциала и  $b_k, b_a$  — константы.

При малых поляризациях ( $\Delta\varphi \ll b_k$  и  $\Delta\varphi \ll b_a$ ) уравнение (1) можно представить в виде:

$$\frac{\Delta\varphi}{i} = \frac{1}{i_c} \frac{b_k b_a}{b_k + b_a} \quad (2)$$

Следовательно, плотность тока саморастворения можно вычислить по наклону кривой  $\varphi = f(i)$

При больших поляризациях ( $\Delta\varphi \gg b_k$  и  $\Delta\varphi \gg b_a$ ) из уравнения (1) получаем

$$\ln i = \ln i_c + \frac{\Delta\varphi}{b},$$

и плотность тока саморастворения может быть определена графически по кривой  $\varphi, \log i$ .

Поляризационные параметры зависят от материала электрода и от подготовки поверхности. В таблице 1 приведены данные разных авторов для технически чистого железа.

Т а б л и ц а 1

Среда	$b_k$ (в)	$b_a$ (в)	Ссылка
2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,100		[5]
0,3N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,074—0,097	0,100	[6]
0,5—4,0N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,100	0,05	[7]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,100—0,125		[8]

Макридес [9], анализируя работы различных авторов, показал, что опытные данные в 0,5 N растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно разделить на две группы:

- I)  $b_k = 0,095 - 0,100$  в;  $b_a = 0,050 - 0,060$  в;  
 $\varphi_c^* = -0,510 - -0,520$  в,
- II)  $b_k = 0,095$  в;  $b_a = 0,030 - 0,040$  в;  
 $\varphi_c^* = -0,495 - -0,505$  в.

Как видно, результаты довольно значительно отличаются. Являются ли причиной примеси в металле и в растворе или же изменения происходят в состоянии поверхности, еще однозначно не выяснено. Цель настоящей работы состоит в изучении поляризационных параметров и определении скорости коррозии армко железа в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Методика

Поляризационные измерения проводились в обычной электрохимической ячейке на пластинкообразных электродах с рабочей поверхностью 1—3 см<sup>2</sup> в атмосфере водорода. Поверхность электрода очищалась тонким порошком стекла и обезжи-

\* Относительно насыщенного каломельного электрода.

ривалась этанолом и этиловым эфиром. После насыщения ячейки водородом в него вводился катодно очищенный раствор  $H_2SO_4$ . Предварительная катодная очистка раствора проводилась железным электродом в течение 15—20 часов. После установления  $\varphi_c$  была снята катодная поляризационная кривая. Через 30 минут после прекращения катодной поляризации измеряли  $\varphi_c$ , а затем была снята анодная поляризационная кривая. Электродом сравнения служил водородный электрод в том же растворе. Опыты проводились в 0,01—4,85  $N$  растворах  $H_2SO_4$  (кислота марки «о.ч.» была дважды перегнана). Для того, чтобы определить изменения в состоянии поверхности в ходе поляризации, в некоторых опытах было проведено предварительное катодное (1 ч при  $i = 7-8 \text{ ма/см}^2$ ) или анодное (30 мин при  $i = 1-1,5 \text{ ма/см}^2$ ) травление. На основе опытных данных были составлены поляризационные кривые  $\varphi = f(\log i)$  и  $\varphi = f(i)$ , по которым определялась скорость коррозии, как показано выше.

### Результаты и обсуждение

В таблице 2 приведены поляризационные характеристики и скорость коррозии в 1  $N$   $H_2SO_4$  при предварительном катодном и анодном травлении.

Т а б л и ц а 2

	$\varphi_c$ (мв)	$i_c$ (а/см <sup>2</sup> ) (по $\varphi = f(\log i)$ )	$i_c$ (а/см <sup>2</sup> ) (по $\varphi = f(i)$ )	$b_k$ (мв)	$b_a$ (мв)
Нетравленный электрод	209	$7,76 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	99	26
Катодно трав- ленный элект- род	210	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	88	27
Анодно трав- ленный элект- род	216	$6,02 \cdot 10^{-5}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$	86	65

При предварительном катодном и анодном травлении уменьшаются поляризуемость катода и скорость саморастворения. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при травлении в большей или меньшей мере разрушается окисная пленка на поверхности электрода. С другой стороны, на поверхности накапливаются примеси в металле (главным образом углерод [5]) и тем самым тормозят растворение металла.

Низкое значение  $b_a$  совпадает с литературными данными [9, 10, 11]. Такой низкий наклон кривой обусловлен тем, что состояние поверхности с увеличением поляризации непрерывно

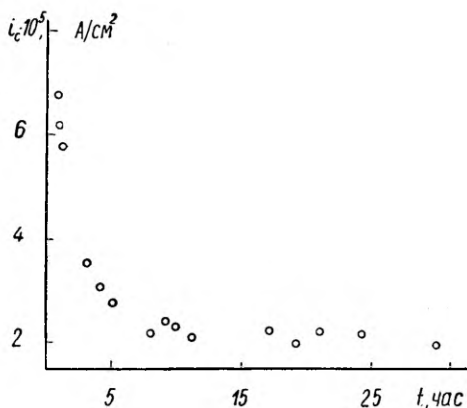


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от времени в 1 N  $H_2SO_4$ .

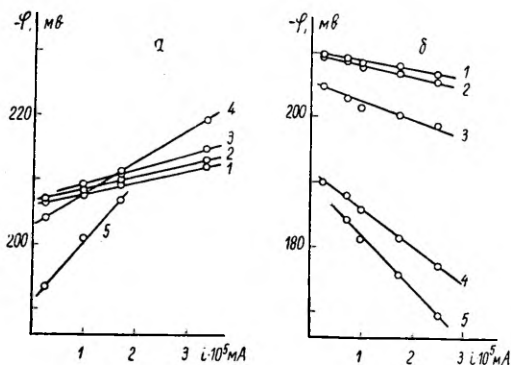


Рис. 2. Изменение наклонов кривых  $\varphi=f(i)$  во времени. а — катодные кривые, б — анодные кривые.  
1 — 15 мин; 2 — 30 мин; 3 — 1 час; 4 — 4 часа; 5 — 11 часов.

изменяется. При каждой плотности тока реализуется состояние поверхности, характеризующееся величиной истинной поверхности и определенной активностью. После анодного травления  $b_a$  заметно увеличивается, так как изменение истинной поверхности в ходе поляризации уже мало влияет и накапливающиеся примеси заметно тормозят анодный процесс.

При определении скорости коррозии результаты, полученные по кривым  $\varphi=f(\log i)$  и  $\varphi_k=f(i_k)$ , совпадают. Однако данные по кривой  $\varphi_a=f(i_a)$  мало воспроизводимые. Это становится понятным, если учесть изменение состояния поверхности при анодной поляризации.

Накопление примесей обуславливает и уменьшение скорости коррозии во времени (рис. 1). При исследовании коррозии во времени очень удобно применять кривые  $\varphi=f(i)$ . Как видно из рисунка 2, наклоны кривых во времени увеличиваются. Поскольку скорость коррозии обратно пропорциональна наклону кривой  $\varphi=f(i)$  (уравнение 2), то получаем, что скорость коррозии уменьшается. При измерении  $\varphi=f(i)$  применяются небольшие поляризационные токи, которые не вызывают заметных изменений в состоянии поверхности. Поэтому измерения можно производить на одном электроде.

В таблице 3 приведена зависимость скорости коррозии и стационарного потенциала от концентрации раствора  $H_2SO_4$ .

Таблица 3

$c_{H_2SO_4}$	$i_c$ а/см <sup>2</sup> по $\varphi=f(\log i)$	$i_c$ а/см <sup>2</sup> по $\varphi_k=f(i_k)$	$i_c$ а/см <sup>2</sup> по $\varphi_a=f(i_a)$	$\varphi_c$ (мв)
0,01	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	—	194
0,05	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	207
0,1	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$4,63 \cdot 10^{-5}$	210
0,5	$5,25 \cdot 10^{-5}$	—	—	218
1,0	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	223
2,35	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	226
4,85	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$8,71 \cdot 10^{-5}$	230

Рост скорости коррозии с увеличением концентрации  $H_2SO_4$  легко понять, если учесть, что растворение металла происходит с водородной депольризацией. Потенциал растворения железа отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода, а скорость ионизации водорода в таких условиях мала по сравнению со скоростью разряда  $H^+$ -ионов. Потенциал железного электрода положительнее нормального потенциала железа, и поэтому скорость разряда ионов железа также мала. Следовательно,

$$k_1[H^+] \exp\left(\frac{\beta\varphi_c F}{RT}\right) = k_2 \exp\left(\frac{\alpha n\varphi_c F}{RT}\right),$$

откуда

$$i_c = \text{const } [H^+]^{\text{const}}$$

Отсюда следует, что с ростом концентрации кислоты увеличивается и скорость коррозии.

Разблагораживание  $\varphi_c$  вызвано, по-видимому, разрушением окисной пленки на электроде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, А. Н., Багоцкий, В. С., Иофа, З. А., Кабанов, Б. Н., Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ 1952.
2. Труды II конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР, М., 1940.
3. Stern, M., Geary, A. L., J. Electrochem. Soc., **104**, 56 (1957).
4. Stern, M., Corrosion, **13**, 97 (1957); **14**, 60 (1958).
5. Дурдин, Я. В., Кравцов, В. И., Вестн. Лен. ун-та, **22**, 131 (1957).
6. Okamoto, G., Nagayama, M., Sato, N., Internat. Committee Electrochem. Thermodyn. and Kinetics. London, Butterworths. Scient. Publs., 1958, p. 72.
7. Попов, С. Я., Тр. Новочерк. политехн. ин-та, **72**, 135 (1959).
8. Ларин, Л. А., Иофа, З. А., Ж. физ. химии, **34**, 7 (1960).
9. Makrides, A. C., J. Electrochem. Soc., **104**, 390 (1957).
10. Bonnhoffer, K. F., Heusler, K. E., Z. phys. Chemie, **8**, 390 (1956).
11. Hurlen, T., Acta chem. scand., **14**, 7 (1960); Electrochim. acta, **7**, 653 (1962).

Поступила 22/X 1968.

## ARMKO RAUA POLARISATSIOONILISEST KÄITUMISEST VÄÄVELHAPPE LAHUSTES

A. Koorits, P. Niinemets

### Resümee

Uuriti raua polarisatsiooni ja pinna olekut väävelhappe lahustes. Raua korrosioonikiirus määrati polarisatsioonikõverate karakteristikutest. Selgitati korrosioonikiiruse sõltuvust elektroodi eelnevast katoodsest või anoodsest polariseerimisest ja happe kontsentratsioonist.

## ON THE BEHAVIOUR OF POLARIZED IRON (ARMKO) IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

A. Koorits, P. Niinemets

### Summary

The polarization and the state of surface of iron in  $H_2SO_4$  solutions have been studied. The corrosion rate of iron has been determined from the characteristics of the polarization curves. The dependence of the corrosion rate on the preceding cathodic or anodic polarization of the electrode and on the concentration of acid has been found.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Р. Марвет, И. Раудсепп, Т. Тенно  
Лаборатория электрохимии

Разработана конструкция электрохимического измерительного элемента для определения концентрации растворенного кислорода в природных и сточных водах. Принцип работы анализатора — измерение тока ионизации кислорода, диффундирующего к индикаторному электроду через полупроницаемую мембрану. В качестве индикаторного электрода используется серебро. Электрод имеет цилиндрическую форму, что позволяет при малых размерах элемента получать значительные токи. Вспомогательным электродом служит пористый кадмий. Электролит 27% КОН. Индикаторный электрод покрыт полиэтиленовой пленкой толщиной 100 мкм.

Для определения концентрации растворенного в воде кислорода, наряду с широко распространенным химическим методом (метод Винклера) используются различные электрохимические методы. Применяется классический полярографический метод определения кислорода на ртутном капельном электроде [1, 2] или различные его модификации, например, вращающийся дисковый электрод [3]. В настоящее время для определения кислорода применяются анализаторы, работающие по принципу гальванического элемента [4—11]. В таких элементах используется инертный в данных условиях катод, на котором единственным электрохимическим процессом может быть катодное восстановление кислорода.

Принцип работы электрохимических анализаторов заключается в измерении тока ионизации кислорода, диффундирующего к индикаторному электроду через полупроницаемую мембрану. Для исследований в загрязненных средах Кларком [12] было предложено отделять электроды такого элемента от исследуе-

мой среды тонкой пленкой, пропускающей кислород (и другие неполярные молекулы) и препятствующей проникновению к катоду ионов и полярных молекул. В этих целях используются полиэтиленовые, полипропиленовые, фторопластовые, силиконовые и др. пленки.

Разработанный нами анализатор работает по принципу внутренней поляризации, т. е., представляет собой гальваническую пару, где требуемый для ионизации кислорода потенциал придается катоду при помощи вспомогательного электрода, находящегося внутри анализатора. Нам казалось наиболее целесообразным выбрать для такой гальванической пары систему серебро (катод-индикаторный электрод) — кадмий (анод-вспомогательный электрод).

При выборе такой пары исходили из следующих соображений. Серебро известно как один из лучших катализаторов электрохимического восстановления кислорода, широко используемое, например, в топливных элементах в качестве носителя кислородного электрода. Кроме этого, оно дешевле других используемых обычно для этих целей металлов (платина, золото). Индикаторный электрод изготовлен в виде цилиндрической намотки из серебряной проволоки на корпусе анализатора и покрыт полиэтиленовой пленкой. Таким образом образуется достаточно большая площадь, находящаяся в контакте с исследуемым растением, что позволяет значительно ограничить скорость диффузии кислорода через мембрану путем использования более толстой полиэтиленовой пленки (100 мкм), сохраняя при этом значительные величины измеряемых токов. Применение более толстой пленки существенно при работе в сильно загрязненных водах, содержащих различные агрессивные компоненты. Уменьшение скорости диффузии кислорода через мембрану позволяет также снизить влияние на диффузионный процесс различных примесей, адсорбирующихся или осаждающихся на пленку из исследуемой среды. Наконец, немалое значение имеет повышение механической прочности анализатора насчет использования более толстой пленки. По данным литературы, подавляющее большинство неисправностей при работе анализатора вызвано различными механическими повреждениями пленки [4].

В качестве вспомогательного электрода выбран кадмий, имеющий в щелочном электролите (чего требует использование серебряного катода) достаточно высокий отрицательный потенциал, необходимый для придавания индикаторному электроду потенциала, при котором восстановление кислорода происходит в области предельного диффузионного тока. Вспомогательный кадмиевый электрод изготовлен прессованием из кадмиевого порошка, что обеспечивает ему достаточно большую рабочую поверхность и бесполяризационную работу при всех измеряемых



тока. Это существенно для получения строго линейных калибрационных характеристик анализатора.

Электролитом служит 27%-ный раствор КОН, имеющий при этой концентрации максимальную электропроводность.

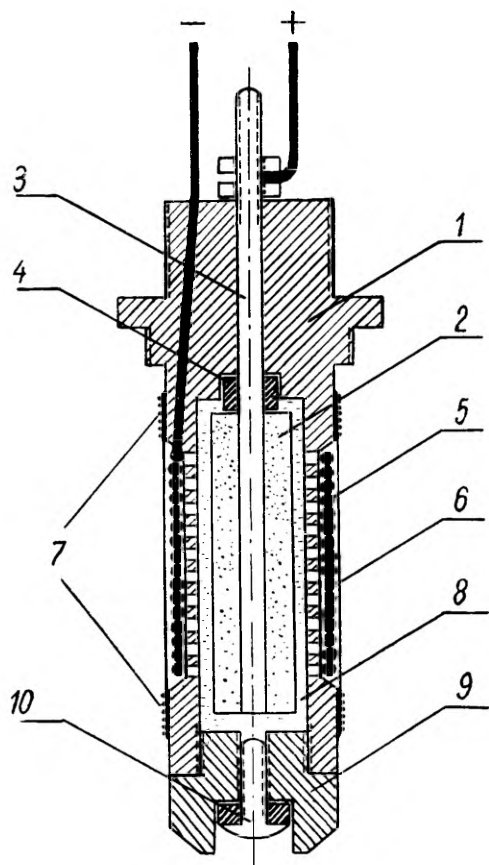


Рис. 1. Разрез измерительного элемента.

На рисунке 1 изображен разрез измерительного элемента анализатора. Корпус анализатора 1 изготовлен из фторопласта. На верхней внешней части корпуса имеются две резьбы, позволяющие прикрепить его герметично к держателю при полевых измерениях или присоединить к лабораторной исследовательской установке. Внутри корпуса находится вспомогательный кадмиевый электрод 2, прессованный из кадмиевого порошка и прикрепленный к корпусу при помощи кадмиевого стрежня 3,

который является и токоотводом анода. Для создания герметичности используется резиновая прокладка 4.

Серебряный индикаторный электрод 5 изготовлен из серебряной проволоки  $\varnothing 0,5$  мм в виде намотки в выемке на корпусе, которая перфорирована для обеспечения доступа электролита из внутренней части анализатора и покрыта цилиндром из поли-

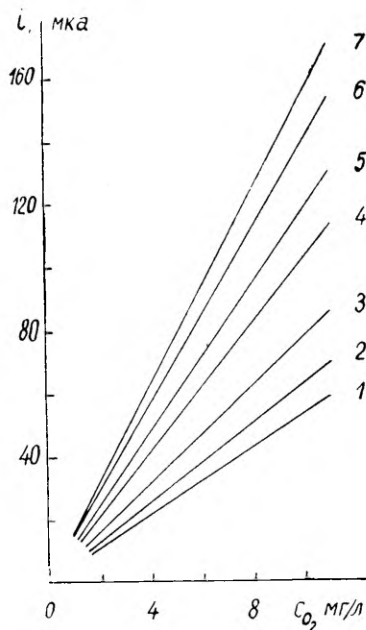


Рис. 2. Калибрационные кривые электрохимического анализатора кислорода при 11,7 (1), 13,5 (2), 16,0 (3), 19,7 (4), 21,7 (5), 24,0 (6) и 25,5° С.

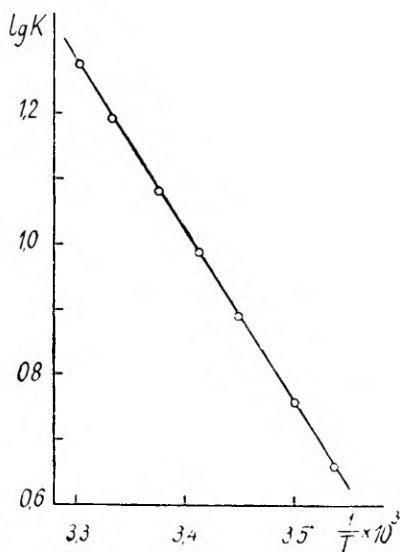


Рис. 3. Зависимость наклона калибрационной кривой от температуры.

этиленовой пленки 6 толщиной 100 мкм. Оба конца цилиндра прикреплены к корпусу намотками из капроновой нити 7. Корпус заполнен электролитом 8 и закрывается фторопластовой пробкой 9. В пробке имеется отверстие для полного заполнения корпуса электролитом, которое закрывается винтом 10, снабженным резиновой прокладкой. Контакт от серебряного электрода проводится через отверстие в корпусе, точно соответствующее диаметру проволоки, обеспечивая тем самым достаточную герметичность системы. В качестве регистрирующего прибора используется милливольтмиллиамперметр М-82.

Так как выдаваемый анализатором ток ионизации кислорода лимитируется диффузией кислорода через мембрану, то измеряемый ток прямо пропорционален концентрации кислорода на

границе мембрана — исследуемый раствор. Ввиду того, что скорость диффузии кислорода через мембрану значительно занижена путем использования относительно толстой полиэтиленовой пленки, предельный диффузионный ток кислорода достигается уже при сравнительно слабом размешивании исследуемого раствора. При использовании более толстой пленки условия стационарной диффузии через мембрану устанавливаются через 40—60 секунд после начала размешивания раствора.

Измеряемые токи при данной температуре зависят линейно от концентрации кислорода в растворе (рис. 2). Так как при изменении температуры существенно изменяется скорость диффузии кислорода через мембрану, то наклон калибрационной кривой также зависит от температуры.

Однако зависимость наклона калибрационной кривой от температуры выражается [5] следующим простым уравнением:

$$\frac{dK}{dT} = m \frac{K}{T^2} \text{ или } \lg K = - \frac{m}{2.3} \cdot \frac{1}{T} + b,$$

где  $K$  — наклон калибрационной кривой  $\left( \frac{\text{мкА}}{\text{мг/л}} \right)$ ,  $T$  — абсолютная температура,  $m$  и  $b$  — постоянные.

Используя линейную зависимость  $\lg K$  от  $\frac{1}{T}$  при помощи графического изображения этой зависимости можно найти значения  $K$  для любой температуры. Для того, чтобы достичь точности определения концентрации кислорода в растворе с точностью 0,05—0,1 мг/л, нужно измерять температуру раствора с точностью до 0,1°С.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mancy, K. H., Okun, D. A., Anal. Chem., **32**, 108 (1960).
2. Davies, P. W., Brink, F., Rev. Sci. Instr., **13**, 524 (1942).
3. Lynn, W. R., Okun, D. A., Sewage and Ind. Wastes, **27**, 4 (1955).
4. Tödt, F., Elektrochemische Sauerstoffmessungen. Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1958.
5. Mancy, K. H., Westgarth, W. C., Journal WPCF **34**, 1037 (1962).
6. Mancy, K. H., Okun, D. A., Reilly, C. N., J. Electroanal. Chem., **4**, 65 (1962).
7. Соловьев, Л. Т., Океанология, **4**, 149 (1964).
8. Соловьев, Л. Т., Цветкова, А. М., Океанология, **6**, 542 (1966).
9. Соловьев, Л. Т., Тулидов, М. В., Океанология, **6**, 715 (1966).
10. Briggs, R., Viney, M., J. Sci. Instr., **41**, 78 (1964).
11. Mackerith, F. J. H., J. Sci. Instr., **41**, 38 (1964).
12. Clark, L. C., Weld, R. C., Taylor, Z., J. Appl. Physiol., **6**, 189 (1953).

Поступила 04/ XI 1968.

# **ELEKTROKEEMILINE MÕÕTEELEMENT HAPNIKU MÄÄRAMISEKS LOODUSLIKES JA HEITEVETES**

**R. Marvet, J. Raudsepp, T. Tenno**

## **R e s ü m e e**

On kirjeldatud elektrokeemilise mõõteelemendi konstruktsioon hapniku kontsentratsiooni määramiseks looduslikes ja heitevetes. Analüsaator töötab läbi poolläbilaskva kile indikaatorelektroodile difundeeruva hapniku ionisatsioonivoolu mõõtmise põhimõttel. Indikaatorelektroodina kasutatakse hõbedat. Abielektrood on valmistatud poorsest kaadmiumist. Elektrolüüdiks on 27%-line KOH lahus. Indikaatorelektrood on kaetud 100  $\mu m$  paksuse polüetüleen-kilega.

# **ELECTROCHEMICAL MEASURING ELEMENT FOR DETERMING OXYGEN IN NATURAL WATERS AND WASTES**

**R. Marvet, J. Raudsepp, T. Tenno**

## **S u m m a r y**

The construction of the electrochemical measuring element for the analysis of dissolved oxygen in natural waters and wastes is described. The analyser works on the principle of measuring the ionisation current of oxygen diffusing through the semiconductive membrane. The indicator electrode is made from silver, the counter electrode is porous cadmium, the 27% KOH electrolyte being used. The indicator electrode is covered with 100  $\mu m$  of thick polyethylene membrane.

## ОБ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Р. Марвет, Т. Тенно

Лаборатория электрохимии

Исследована работа электрохимического анализатора кислорода пленочного типа в 1 *N* растворах LiCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, а также в растворах NaCl различной концентрации. Найдено, что в растворах электролитов значения наклонов калибрационных кривых больше, чем в случае чистой воды. Наклоны калибрационных кривых увеличиваются с повышением концентрации соли. При постоянной температуре имеется линейная зависимость между концентрацией соли и логарифмом наклона калибрационной кривой. Делается вывод о повышенной активности растворенного кислорода в растворах электролитов. В качестве физической причины повышения активности кислорода рассматривается гидратация ионов электролитов.

В литературе [1, 2] имеются указания на то, что при измерении концентрации кислорода в растворах электролитов электрохимическим анализатором получаются завышенные значения концентрации по сравнению с химическим определением по методу Винклера [3]. С целью более подробного изучения этого явления нами исследовалась работа электрохимического анализатора кислорода в растворах различных электролитов. Для исследований использовали анализатор, разработанный в лаборатории электрохимии ТГУ [4]. Были измерены калибрационные характеристики анализатора в чистой воде и в растворах LiCl, NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> в форме  $\lg K, \frac{1}{T}$ -кривых (см. [4]). В присутствии этих солей не осложнено химическое определение кислорода методом Винклера, которое служило основой для составления калибрационных характеристик.

Результаты измерений в 1 *N* растворах различных солей изображены на рис. 1. Оказывается, что в случае всех исследованных растворов значения наклонов калибрационных кривых

больше, чем в случае чистой воды. Наибольшие отклонения по сравнению с чистой водой были получены в растворах солей с двухвалентным  $\text{SO}_4^{2-}$  анионом. Наклоны калибровочных кри-

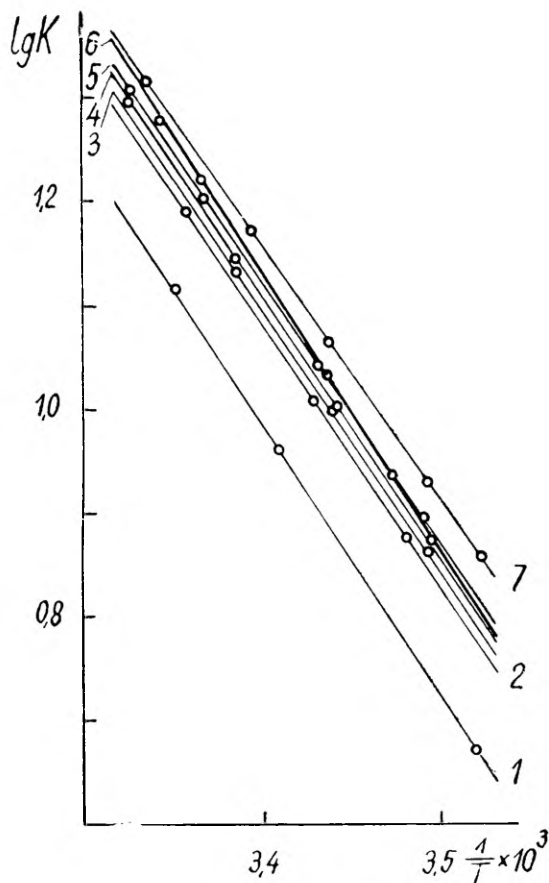


Рис. 1. Калибровочные характеристики электрохимического анализатора кислорода в воде (1) и в растворах  $\text{LiCl}$  (2),  $\text{KNO}_3$  (3),  $\text{KCl}$  (4),  $\text{NaCl}$  (5),  $\text{NaHSO}_4$  (6) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (7).

вых в растворах солей с одновалентными анионами близки друг к другу, наибольшие значения наблюдались в растворе  $\text{NaCl}$ .

Исследование зависимости наклона калибровочных кривых от концентрации соли было проведено в 0,3, 1, 2 и 3  $N$  растворах  $\text{NaCl}$ . Результаты измерений приведены на рис. 2. Наклоны калибровочных кривых увеличиваются с повышением концентрации соли. При постоянной температуре имеется хорошая линейная зависимость между концентрацией  $\text{NaCl}$  и  $\lg K$  (рис. 3).

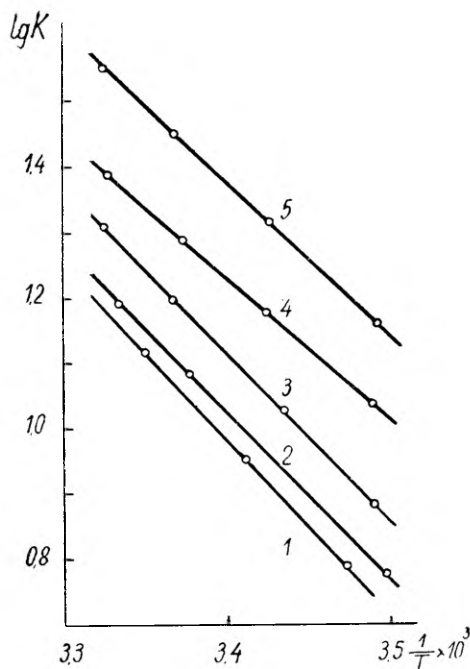


Рис. 2. Калибровочные характеристики электрохимического анализатора кислорода в воде (1) и в растворах 0,3 *N* (2), 1,0 *N* (3), 2,0 *N* (4), и 3,0 *N* (5) NaCl.

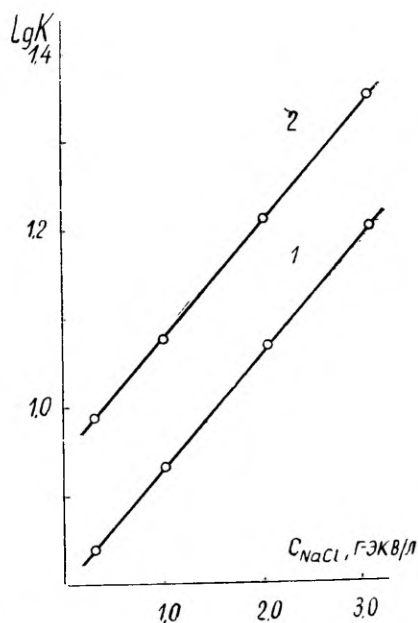


Рис. 3. Зависимость  $\lg K$  от концентрации NaCl при 15°С (1) и 20°С (2).

## Обсуждение

Из полученных результатов можно сделать согласующееся с [1, 2] заключение, что причиной повышения наклонов калибровочных кривых кислородного анализатора в растворах электролитов может быть повышенная активность растворенного кислорода. Действие растворенных солей на свойства мембраны путем проникновения в мембрану кажется маловероятным. В случае такого эффекта установление стационарного состояния при введении соли в систему должно требовать заметных промежутков времени. Однако в наших опытах этого не наблюдалось. Влияние адсорбированных на поверхности мембраны ионов на неполярные молекулы кислорода, по-видимому, также невелика.

Физической причиной повышения активности кислорода можно предположить гидратацию ионов электролита. Так как часть

воды связывается более или менее прочно в гидратную оболочку ионов, то концентрация «свободной» воды в системе уменьшается, что вызывает рост относительной концентрации кислорода на границе мембрана—раствор. Следовательно, должен увеличиваться и градиент концентрации кислорода в мембране и повышаться ток ионизации кислорода.

Исходя из такого предположения, нами была сделана попытка рассчитать на основе полученных данных числа гидратации различных исследованных солей с целью сравнения их с данными, имеющимися в литературе. Однако следует отметить, что величины чисел гидратации ионов и солей, приводимые различными авторами, значительно отличаются [5]. Согласно Бокрису [6], гидратация ионов может быть разделена на две части — первичную и вторичную гидратацию. Большое расхождение в значениях чисел гидратации, приводимых различными авторами, объясняется тем, что в отдельных случаях в зависимости от использованного метода определяются различные типы гидратации.

Расчет чисел гидратации делался исходя из предположения, что концентрация кислорода, рассчитанная на количество «свободных» молекул воды при постоянстве других условий, одна и та же в тех случаях, когда наблюдается одинаковый ток ионизации кислорода. Отсюда рассчитывали количество молей воды, связанных в гидратную оболочку ионов, и числа гидратации. Это аналогично определению чисел гидратации при исследовании распределения неэлектролита между водой и каким-либо другим несмешивающимся растворителем в присутствии солей электролитов [7].

Числа гидратации для различных однонормальных солей при 20° С приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Соль	LiCl	KNO <sub>3</sub>	KCl	NaCl	NaHSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Число гидратации	11,6	12,3	13,2	14,3	29,6	35,8

Полученные данные хорошо совпадают с более часто встречающимися значениями чисел гидратации этих солей. По данным [7], в случае KNO<sub>3</sub> наблюдается отрицательное число гидратации, что автор объясняет деполимеризующим влиянием на структуры воды аниона нитрата. По данным, полученным нами, такого эффекта в случае KNO<sub>3</sub> не наблюдается, число гидратации KNO<sub>3</sub> близко к значениям для других солей с одновалентными анионами.



Значения чисел гидратации для растворов NaCl при различных температурах приведены в таблице 2.

Таблица 2

$C_{\text{NaCl}}$ (г-экв/л)	Число гидратации		
	10° С	15° С	20° С
0,3	21,0	18,0	16,3
1,0	16,3	15,1	14,3
2,0	14,0	13,2	12,5
3,0	11,6	11,3	11,0

Как видно, значения чисел гидратации уменьшаются при повышении температуры и концентрации NaCl. Это не противоречит сделанным нами предположениям о физических причинах повышения активности кислорода в растворах электролитов.

Что касается солевого эффекта при использовании электрохимического анализатора кислорода, то в зависимости от цели исследования он должен быть учтен или им можно пренебречь. При исследовании скорости реакций, происходящих при участии кислорода, нет надобности вводить поправку, так как кинетика реакции определяется именно активностью кислорода в данном растворе. В случае учета количества кислорода в объемах растворов поправка на счет различной активности кислорода в солевых растворах должна быть учтена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мансу, К. Н., Okun, D. A., Reilley, C. N., J. Electroanal. Chem., 4, 65 (1962).
2. Мансу, К. Н., Westgarth, W. C., Journal WPCF 34, 1037 (1962).
3. Кольтгоф, И. М., Бельгер, Р., Стенгер, В. А., Матсуяма, Д. Ж., Объемный анализ. Госхимиздат, М., 1961, стр. 331.
4. Марвет, Р. В., Райдсепп, И. Я., Тенно, Т. Т., (в настоящем выпуске).
5. Самойлов, О. Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд. АН СССР, М., 1957.
6. Bockris, J. O'M., Quart. Rev., 3, 173 (1949).
7. Sugden, J. N., J. Chem. Soc., 129, 174 (1926).

Поступила 04/XI 1968.

# HAPNIKU AKTIIVSUSEST ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES

R. Marvet, T. Tenno

## Resümee

Uuriti elektrokeemilise hapnikumõõduri tööd 1 N LiCl, KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>4</sub> ja Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahustes, samuti erinevate kontsentratsioonidega NaCl lahustes. Leiti, et mõõduri kalibreerimiskõverate tõusude väärtused on elektrolüütide lahustes suuremad, võrreldes puhta veega, ja suurenevad soola kontsentratsiooni tõustes. On tehtud järeldus hapniku kõrgendatud aktiivsusest elektrolüütide lahustes, mis on põhjustatud elektrolüüdi ionide hüdratatsioonist.

# OXYGEN ACTIVITY IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

R. Marvet, T. Tenno

## Summary

The work of the electrochemical oxygen analyser has been studied in 1 N LiCl, KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and in solutions with different NaCl concentrations. It has been found that the slopes of the calibration curves are higher in electrolyte solutions than in pure water and increase with the concentration of the electrolyte. A conclusion has been made about the higher activity of oxygen in electrolyte solutions, which is caused by the hydration of ions.

## О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАТИОНИТОВ

Х. Лаанпере, Л. Суйт

Кафедра неорганической химии

В настоящей работе применяется метод измерения электропроводности раствора для изучения кинетики и статики процесса ионного обмена на катионитах КУ-1, КУ-2 и Дауэкс 50×16 в системах  $HR + K^+ \rightleftharpoons KR + H^+$ ,  $KR + H^+ \rightleftharpoons HR + K^+$ ,  $HR + Na^+ \rightleftharpoons NaR + H^+$ ,  $NaR + H^+ \rightleftharpoons HR + Na^+$  и  $NaR + K^+ \rightleftharpoons KR + Na^+$ . Во всех случаях метод электропроводности применим. Установлено, что скорость достижения равновесия увеличивается по мере увеличения концентрации растворов электролитов. Лимитирующей стадией процесса ионного обмена в более разбавленных растворах (0,0064 N) является диффузия через пленку, окружающую зерна ионита, а в 0,1 N растворах — диффузия через зерна катионита.

При практическом применении ионитов важным фактором является знание их свойств, в особенности вопросов скорости и равновесия ионного обмена. Обычные методы изучения кинетики и равновесия [1] требуют очень много времени и неудобны. Метод измерения электропроводности при изучении ионного обмена имеет ряд преимуществ, самым главным из них является относительно малый расход времени.

### Методика и экспериментальная часть

К навеске катионита 0,50 г (в пересчете на абсолютно сухой катионит), помещенного в ячейку измерения электропроводности (рис. 1), прибавлялось 20 см<sup>3</sup> раствора электролита (KCl, NaCl или HCl) в концентрации 0,1; 0,04; 0,016 и 0,0064 г-экв/дм<sup>3</sup>. Ячейка была изготовлена из термостойкого стекла. Платиновые электроды ячейки предварительно платинировались. Перемешива-

вание катионита проводилось попеременным нагнетанием и откачиванием воздуха. С этой целью измерительная система была соединена посредством электромагнитных вентилях с линией повышенного и, соответственно, пониженного давления. Электромагнитные вентили попеременно открывались при помощи специально переключающего коммутатора, приводимого в движение синхронным мотором. Продолжительность периода нагнетания и откачивания воздуха равнялась 30 секундам. В течение 30 секунд оба вентиля были закрытыми. В это время проводились измерения.

Изучался процесс ионного обмена для систем  $HR + Me^+ \rightleftharpoons MeR + H^+$  и  $MeR + H^+ \rightleftharpoons HR + Me^+$ , где  $Me^+ \dots$  — катионы  $Na^+$  или  $K^+$ .

С целью выяснения чувствительности аппаратуры были поставлены опыты также по применению метода электропроводности для изучения системы  $NaR + K^+ \rightleftharpoons KR + Na^+$ . Практически измерялась зависимость сопротивления раствора от времени, вплоть до повторения результатов. Для того, чтобы перейти от сопротивления растворов к концентрациям, в специальных сериях опытов были получены калибровочные кривые в координатах концентрация — сопротивление  $R = f(c)$ .

На основе полученных экспериментальных данных строились графики зависимости 1) процента поглощенного из раствора электролита от времени  $t$  (на рисунках обозначено знаком %) и 2) изменения концентрации соответствующих ионов в ионите от времени ( $t$ ) в процентах от статической обменной емкости катионита. Эта величина на рисунках обозначена буквой  $F$

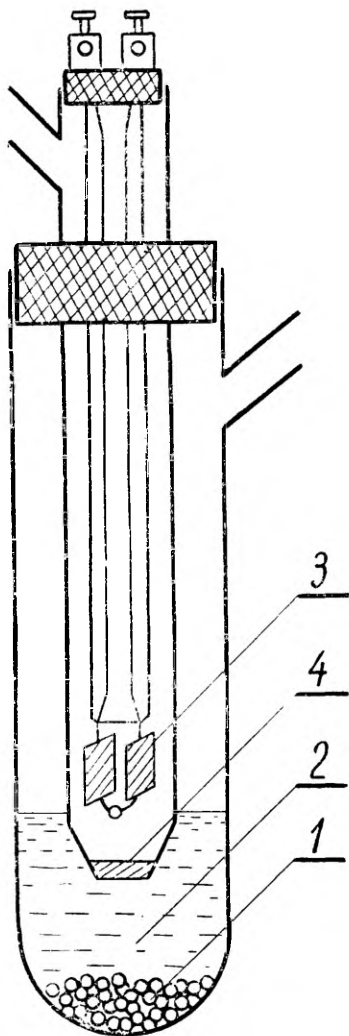


Рис. 1. Ячейка для измерения электропроводности. 1 — катионит; 2 — электролит; 3 — платиновые электроды; 4 — пористая пластинка.

Сопrotивление раствора измерялось методом переменного тока при помощи кондуктометра ММЗЧ-59 (рабочая частота 1,15 кГц). К кондуктометру был подключен параллельно с измерительной ячейкой безреактивный магазин сопротивления Р 58, при разных значениях которого сопротивления изучаемого раствора рассчитывались по формуле

$$R_x = \frac{R_k}{1 - \frac{R_k}{R_T}},$$

где  $R_x$  — сопротивление изученного раствора ( $\Omega$ ),  $R_k$  — показание кондуктометра ( $\Omega$ ),  $R_T$  — сопротивление магазина ( $\Omega$ ). Ячейка для измерения сопротивления находилась в термостате при температуре  $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$ .

Все растворы без исключения готовились на базе воды двойной перегонки. Перегонка велась в аппаратуре из термостойкого стекла с применением кварцевого холодильника. Для приготовления растворов использовалась средняя фракция. Растворы NaCl и KCl были приготовлены из препарата марки «особой чистоты». Соляная кислота получалась в специальной установке из кислоты марки «х.ч.» путем отгонки HCl постепенным прибавлением концентрированной серной кислоты (марки «х.ч.») и растворением полученного газообразного хлористого водорода в воде двойной перегонки.

При исследовании в случае катионитов КУ-1 и КУ-2 использовалась фракция с диаметром зерен 0,5—1,0 мм и в случае Дауэкс 50×16 — с диаметром зерен 0,3—0,8 мм.

Промышленные катиониты кондиционировались по методике описанной в [2]. В солевую форму катионит переводился при помощи 2 N раствора NaCl или KCl до полного насыщения ионогенных групп (контроль по pH со стеклянным электродом на потенциометре ЛП-5).

Для определения содержания влаги в катионите набухший катионит помещался совместно с небольшим количеством воды на стеклянный фильтр № 1, накрывался фильтровальной бумагой, смоченной водой, и жидкость отсасывалась затем в течение 2 минут. Из подготовленного таким образом катионита брались пробы для определения содержания влаги. Взвешивание проводилось в закрытых бюксах. Сушка до постоянного веса осуществлялась при температуре  $105 \pm 0,5^\circ$ .

Во всех случаях, когда требовалось взять навеску набухшего катионита, он подготавливался соблюдением точно таких же условий. Результаты по определению содержания воды приведены в таблице.

Ионная форма катионита	КУ-1	КУ-2	Дауэкс 50×16
H <sup>+</sup>	57,3%	61,5%	41,1%
K <sup>+</sup>	54,2%	55,8%	38,6%
Na <sup>+</sup>	—	52,0%	33,3%

Обменная емкость катионитов была определена по методике, описанной в [3]. Были получены следующие результаты:

$$\text{КУ-1} \text{ — } 1,66 \frac{\text{мгэкв}}{\text{г}},$$

$$\text{КУ-2} \text{ — } 4,20 \frac{\text{мгэкв}}{\text{г}},$$

$$\text{Дауэкс 50} \times 16 \text{ — } 4,71 \frac{\text{мгэкв}}{\text{г}},$$

Результаты измерений согласуются с литературными данными [1, 3, 4].

### Обсуждение результатов

Сравнение кривых на рисунке 2 приводит к выводу, что скорость достижения равновесия увеличивается по мере увеличения концентрации растворов электролитов.

При малой концентрации растворов электролитов  $F$  становится меньше, а процент поглощенного из раствора электролита больше (рис. 2, 3). Можно предположить, что это является результатом изменения ионного отношения [5].

При одной и той же концентрации раствора электролита значение  $F$  при разных катионитах уменьшается в ряду  $\text{КУ-1} > \text{КУ-2} > \text{Дауэкс 50} \times 16$  (рис. 4) а процент поглощенного из раствора электролита, наоборот, увеличивается в ряду  $\text{КУ-1} < \text{КУ-2} < \text{Дауэкс 50} \times 16$ . При этом различия между катионитами КУ-2 и Дауэкс 50×16 небольшие. Это объясняется различиями в обменной емкости катионитов и, в связи с этим, также в величине ионного отношения. Влияние ионного отношения на кинетику обмена требует, однако, дополнительных исследований.

Сравнение процессов  $\text{HR} + \text{Na}^+ \rightarrow$  и  $\text{NaR} + \text{H}^+ \rightarrow$  позволяет сделать вывод, что количества электролита, поглощенные из раствора, на  $\text{Na}^+$ -форме катионита меньше, чем на  $\text{H}^+$ -форме.

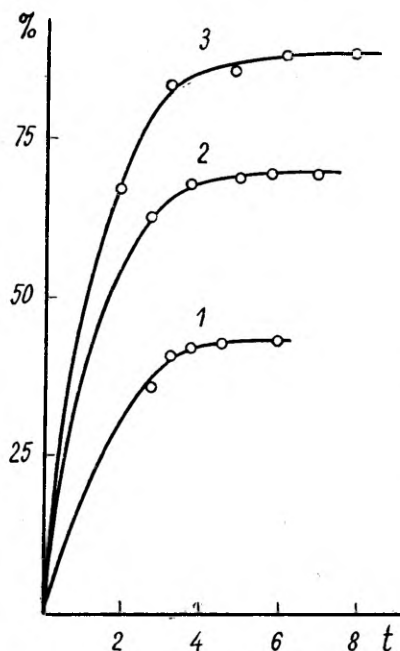


Рис. 2. Поглощение  $H^+$  на  $K^+$ -форме катионита КУ-2. 1 — 0,1  $N$   $HCl$ ; 2 — 0,04  $N$   $HCl$ ; 3 — 0,016  $N$   $HCl$ .

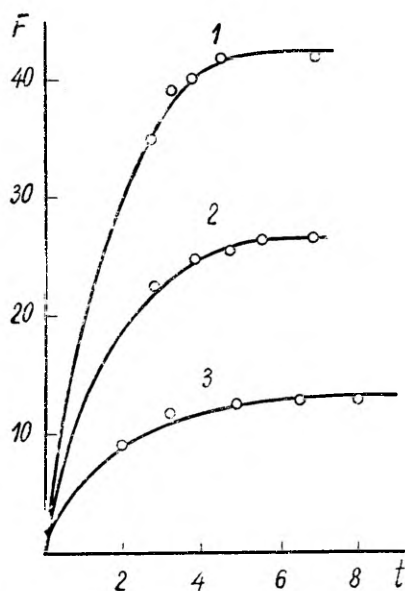


Рис. 3. Поглощение  $H^+$  на  $K^+$ -форме катионита КУ-2. 1 — 0,1  $N$   $HCl$ ; 2 — 0,04  $N$   $HCl$ ; 3 — 0,016  $N$   $HCl$ .

Совершенно аналогичное явление наблюдается, если вместо  $Na^+$ -формы применять катионит в  $K^+$ -форме. Отсюда вытекает, что при применяемой методике часть  $H^+$ -ионов все-таки не удастся заменить катионами  $Na^+$  и  $K^+$ . Количества электролита, поглощенные из раствора, должны быть в обоих случаях одинаковые [6].

Равновесие на катионите КУ-2 наступает быстрее, чем на катионите Дауэкс 50×16 (рис. 4).

В 0,1  $N$  растворах процесс  $HR + Na^+ \rightarrow$  протекает быстрее, чем обратный процесс, то есть  $NaR + H^+ \rightarrow$ . В 0,04  $N$  и 0,016  $N$  растворах прямой и обратный процессы протекают с приблизительно одинаковыми скоростями, а в 0,0064  $N$  растворах быстрее совершается обратный процесс (рис. 5). Как известно из литературных данных [7], прямой и обратный процессы обмена протекают с различными скоростями, а именно: в случае гелевой кинетики скорость процесса больше, когда первоначально в ионите находится более быстрый ион ( $H^+$ ); при пленочной кинетике обратная картина.

Исходя из сказанного, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса ионного обмена в  $0,1\text{ }N$  растворах является диффузия через зерна катионита, а в  $0,0064\text{ }N$  растворах — диффузия через пленку, окружающую зерна катионита.

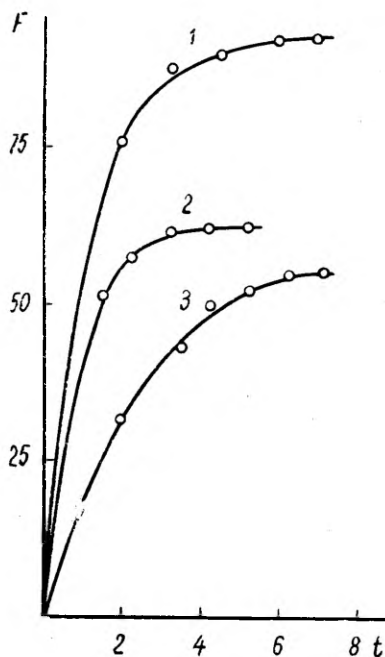


Рис. 4. Поглощение  $K^+$  из  $0,1\text{ }N$  раствора  $KCl$  на  $H^+$ -форме катионита. 1 — КУ-1; 2 — КУ-2; 3 — Дауэкс  $50 \times 16$ .

Можно показать, что ошибка в расчете концентраций за счет изменения набухаемости катионитов во всяком случае меньше  $0,3\%$ .

В заключение следует отметить, что во всех изученных случаях возможно применение метода измерения электропроводности для изучения процессов ионного обмена также в случае  $NaR + K^+ \rightleftharpoons KR + Na^+$ , если пользоваться достаточно разбавленными растворами ( $< 0,004\text{ }N$ ). При более высоких концентрациях изменение электропроводности раствора слишком незначительное для регистрации данным методом.



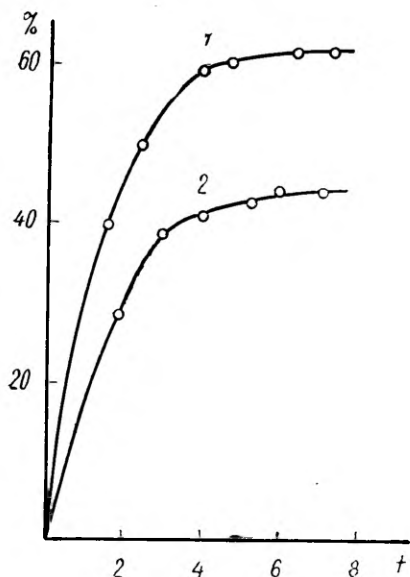


Рис. 5а. 1 — поглощение  $\text{Na}^+$  из 0,1 N раствора  $\text{NaCl}$  на  $\text{H}^+$ -форме катионита КУ-2.  
2 — поглощение  $\text{H}^+$  из 0,1 N раствора  $\text{HCl}$  на  $\text{Na}^+$ -форме катионита КУ-2.

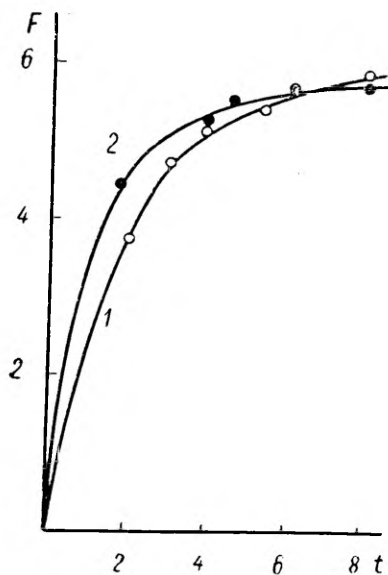


Рис. 5б. 1 — поглощение  $\text{Na}^+$  из 0,0064 N раствора  $\text{NaCl}$  на  $\text{H}^+$ -форме катионита КУ-2.  
2 — поглощение  $\text{H}^+$  из 0,0064 N раствора  $\text{HCl}$  на  $\text{Na}^+$ -форме катионита КУ-2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе, К. М., Пашков, А. Б., Титов, В. С., Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
2. Лаанпере, Х. В., Шемякин, Ф. М., Известия ВУЗ. Химия и химическая технология, 8, 768 (1965).
3. Плюшев, В. Е., Комиссарова, Л. Н., Кузнецова, Г. П., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 7, 59 (1958).
4. Плюшев, В. Е., Кузнецова, Г. П., Гризик, А. А., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 7, 73 (1958).
5. Гапон, Е. Н., Гапон, Г. Б., сб.: Хроматографический метод разделения ионов. ИЛ, М., 1949.
6. Gilliland, E. R., Baddour, R. F., Ind and Eng. Chem., 45, 330 (1953).
7. Гельферих, Ф., Иониты. ИЛ, М., 1962.

Поступила 11/X 1968.

# ELEKTRIJUHTIVUSE MEETODI RAKENDATAVUSEST SÜNTEETILISTE KATIONIITIDE OMADUSTE UURIMISEL

H. Laanpere, L. Suit

## Resümee

Käesolevas töös rakendati elektrijuhtivuse määramise meetoditioonvahetusprotsessi kineetika ja staatika uurimiseks kationiitidel KU-1, KU-2 ja Dowex 50×16. Leiti, et lahuste väiksematel kontsentratsioonidel on meetodit võimalik kasutada ka siis, kui vahetusreaktsioon toimub ionide vahel, mille liikuvuste väärtuste erinevus on väike ( $\text{NaR} + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{KR} + \text{Na}^+$ ).

Tulemuste alusel tehti kindlaksioonvahetuse kiirust määrav staadium.

# ÜBER DIE ANWENDBARKEIT DER LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN ZUR UNTERSUCHUNG DES IONENAUSTAUSCHES AN SYNTHETISCHEN AUSTAUSCHERN

H. Laanpere, L. Suit

## Zusammenfassung

Die Methode der Messung von Leitfähigkeitsänderungen der Außenlösung kann zur Untersuchung des Ionenaustauschvorganges an starksauren Kationiten vom Typ KU-1, KU-2, sowie Dowex 50 herangezogen werden. Der Zeitaufwand ist dabei bedeutend geringer als der, den die üblichen analytischen Verfahren erfordern.

Besonders empfehlenswert scheint die Leitfähigkeitsmethode dann zu sein, wenn Wasserstoffionen am Austausch teilnehmen. Beim Austausch von Alkaliionen sind annehmbare Ergebnisse nur bei Anwendung von verdünnten Lösungen zu erzielen.

Falls die Konzentration der Außenlösung den Wert  $0,1 \text{ val/dm}^3$  übersteigt und der Austauscher ursprünglich mit Wasserstoffionen beladen war, stellt sich das Gleichgewicht merklich langsamer ein, als es trotz Beibehaltung der Konzentrationsbedingungen beim Anstreben des Gleichgewichtes aus entgegengesetzter Richtung der Fall ist. Bei Konzentrationen unter  $6,4 \text{ mval/dm}^3$  läßt sich das Entgegengesetzte beobachten. Solch ein Verhalten kann als Hinweis dazu betrachtet werden, daß im ersten Fall die sogenannte Geldiffusion geschwindigkeitsbestimmend wirkt.

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ В ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОБРАТИМО-ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

А. Туулметс

Лаборатория химической кинетики и катализа

Решена система дифференциальных уравнений, описывающая реакцию  $X_5 \leftarrow X_4 \rightleftharpoons X_1 \rightleftharpoons X_2 \rightarrow X_3$ . Поскольку определение индивидуальных констант скоростью из точных решений этой системы практически невозможно, рассмотрены некоторые системы, являющиеся приближениями к этой системе и приводящие к более простым соотношениям.

Среди параллельных обратимо-последовательных процессов сравнительно часто встречаются реакции типа



где отдельные элементарные стадии могут иметь истинный кинетический порядок выше первого, однако проведением реакции в псевдомономолекулярных условиях приведены к первому кинетическому порядку. Такого рода кинетические системы могут встречаться в случае реакций, катализируемых кислотами, некоторых металлоорганических реакций и т. д.

Хотя общая теория систем реакций первого порядка дана Матсеном и Франклином [1], отдельные случаи требуют специального рассмотрения в связи с тем, что для сложных систем вывод конкретных результатов из уравнений Матсена и Франклина неудобен.

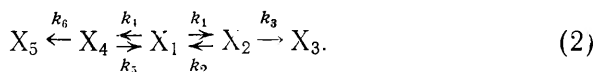
В общем случае зависимость концентрации некоторого реагента от времени в системе типа (1) выражается как

$$x_i = a_{i0} + \sum_{j=1}^m a_{ij} e^{-\lambda_j t},$$

где  $\lambda$  — корни алгебраического уравнения  $m$ -ой степени, причем  $m=n+1$ ,  $a$  — постоянные, функции от констант скоростей.

Некоторые вопросы определения индивидуальных констант скоростей в случае  $n=1$  рассмотрены в нашей статье [2]. Ниже рассматривается случай  $n=2$ . При  $n>2$  соотношения получаются слишком громоздкие для практического применения.

Мы имеем



Обозначим концентрации реагентов  $X_1, \dots, X_5$  соответственно через  $x_1, \dots, x_5$ . Интегрирование системы дифференциальных уравнений, описывающей кинетическую систему (2), при краевых условиях  $x_1 = x_1^0$  и  $x_2 = \dots = x_5 = 0$ , если  $t=0$ , дает

$$\frac{x_i}{x_1^0} = a_{i0} + a_{i1}e^{-\lambda_1 t} + a_{i2}e^{-\lambda_2 t} + a_{i3}e^{-\lambda_3 t}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — корни кубического уравнения

$$\lambda^3 + \lambda^2 \alpha_1 + \lambda \alpha_2 + \alpha_3 = 0$$

со следующими обозначениями:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6, \\ \alpha_2 &= (k_5 + k_6)(k_1 + k_2 + k_3) + k_4(k_2 + k_3 + k_6) + k_1 k_3, \\ \alpha_3 &= k_1 k_3 (k_5 + k_6) + k_4 k_6 (k_2 + k_3). \end{aligned}$$

Значения констант  $a_{ij}$  в уравнении (3) приведены в таблице 1.

Очевидно, что применение точного решения системы (2) для определения констант скоростей  $k_1, k_6$  без дополнительных предположений или упрощений практически невозможно.\*

Ниже мы рассмотрим некоторые приближения к системе (2), которые могут с некоторой точностью выполняться в конкретных случаях и позволяют упростить задачу определения индивидуальных констант скоростей из эксперимента.

---

\* Применение метода стационарных концентраций аналогично работе [4] дает для кажущейся константы скорости

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_3 (k_5 + k_6) + k_4 k_6 (k_2 + k_3)}{(k_1 + k_2 + k_3)(k_5 + k_6) + k_4(k_2 + k_3)},$$

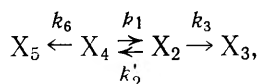
а обобщенно для системы (1) имеем

$$k_{\text{obs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{k_{1i} k_{3i}}{k_{2i} + k_{3i}}}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{k_{1i}}{k_{2i} + k_{3i}}}$$

$i$	$a_0$	$a_1$
1	0	$\frac{\lambda_1^2 - (k_2 + k_3 + k_5 + k_6)\lambda_1 + (k_2 + k_3)(k_5 + k_6)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}$
2	0	$\frac{k_1(k_5 + k_6 - \lambda_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}$
3	$\frac{k_1 k_3 (k_5 + k_6)}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}$	$\frac{k_1 k_3 (\lambda_1 - k_5 - k_6)}{\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}$
4	0	$\frac{k_4(k_2 + k_3 - \lambda_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}$
5	$\frac{k_4 k_6 (k_2 + k_3)}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}$	$\frac{k_4 k_6 (\lambda_1 - k_2 - k_3)}{\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)}$

1.  $k_1 > k_2$  и  $k_4 > k_5$ .

В случае сильно сдвинутых от  $X_1$  равновесий после некоторого протекания реакции становится возможным допустить, что  $x_1 \approx 0$ , что приводит систему (2) к системе



рассмотренной в работе Альберти и Миллер [3].

Решения этой системы имеют вид

$$x_i = b_{i0} + b_{i1}e^{-\lambda_1 t} + b_{i2}e^{-\lambda_2 t}, \quad (4)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{2} \{ - (k_1 + k_2 + k_3 + k_6) \mp [(k_1 + k_2 + k_3 + k_6)^2 - 4(k_2 k_6 + k_1 k_3 + k_3 k_6)]^{1/2} \}.$$

Если через  $\varphi$  обозначена концентрация реагента или пропорциональная ей физическая величина, то применение дифференциального метода, аналогично нашей предыдущей работе [2], в виде

$$k_{\text{obs}} = - \frac{d}{dt} \ln \frac{d\varphi}{dt}$$

в уравнении (3)

$a_2$	$a_3$
$\frac{\lambda_2^2 - (k_2 + k_3 + k_5 + k_6)\lambda_2 + (k_2 + k_3)(k_5 + k_6)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)}$	$\frac{\lambda_3^2 - (k_2 + k_3 + k_5 + k_6)\lambda_3 + (k_2 + k_3)(k_5 + k_6)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}$
$\frac{k_1(k_5 + k_6 - \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)}$	$\frac{k_1(k_5 + k_6 - \lambda_3)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}$
$\frac{k_1 k_3 (\lambda_2 - k_5 - k_6)}{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2)}$	$\frac{k_1 k_3 (\lambda_3 - k_5 - k_6)}{\lambda_3 (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3)}$
$\frac{k_4 (k_2 + k_3 - \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2)}$	$\frac{k_4 (k_2 + k_3 - \lambda_3)}{(\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3)}$
$\frac{k_4 k_6 (\lambda_2 - k_2 - k_3)}{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2)}$	$\frac{k_4 k_6 (\lambda_3 - k_2 - k_3)}{\lambda_3 (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3)}$

дает

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_{\text{obs}} = \lambda_2.$$

Это означает, что наблюдаемая константа скорости  $k_{\text{obs}}$ , равная  $\lambda_2$ , может определяться как наклон прямого участка зависимости  $\ln \frac{d\varphi}{dt}$  от  $t$ , взятый с обратным знаком.\* Эта же кривая выпрямляется, и чем быстрее, тем лучше выполняется условие

$$\frac{k_2' k_6 + k_1' k_3 + k_3 k_6}{k_1' + k_2' + k_3 + k_6} < 1.$$

Дальше, чем лучше выполнено это условие, с тем большей точностью можно принять (ср. [4], [2]), что

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2' k_6 + k_1' k_3 + k_3 k_6}{k_1' + k_2' + k_3 + k_6}$$

С другой стороны, при наличии ЭВМ не представляет особой трудности определить методом последовательных приближений

\* Нетрудно убедиться, что для начального или промежуточных веществ

$$-\frac{d \ln \varphi}{dt} = -\frac{d}{dt} \ln \frac{d\varphi}{dt} = k_{\text{obs}}.$$

с достаточной точностью  $\lambda_i$ , а также  $b_{ij}$  в уравнении (4) Тогда имеем, например,

$$\lambda_1 \lambda_2 = k_2 k_6 + k_1 k_3 + k_3 k_6$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = k_1 + k_2 + k_3 + k_6.$$

Последние три соотношения позволяют при наличии дополнительных данных, например, зависимости  $k_{\text{obs}}$  от концентрации реагента в избытке (если процесс проводится в псевдомономолекулярных условиях), найти соотношения между константами скоростей или даже числовые значения некоторых из них.

$$2. \quad k_3 \gg k_6 \text{ или } k_3 \gg k_1 \text{ и } k_6 \gg k_4.$$

При таких условиях система (2) приводится соответственно к системам

$$X_4 \rightleftharpoons X_1 \rightleftharpoons X_2 \rightarrow X_3 \text{ или } X_4 \rightleftharpoons X_1 \rightleftharpoons X_2.$$

Системы, подобные первой из них, разобраны в книге [5], а вторая система решена Раковским [6]. При определении индивидуальных констант скоростей и здесь может оказаться полезным подход, примененный в предыдущем примере.

3. Одно из равновесий устанавливается быстро.

Имея в виду, что тогда  $x_2 = Kx_1$ ,  
где

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

при интегрировании соответствующей системы дифференциальных уравнений получим решения в виде

$$(1+K) \frac{x_1}{x_1^0} = c_{i0} + c_{i1} e^{-\lambda_1 t} + c_{i2} e^{-\lambda_2 t}, \quad (5)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{2} \{ -(k_3 K + k_4 + k_5 + k_6) \mp [(k_3 K + k_4 + k_5 + k_6)^2 - 4(k_3 K(k_5 + k_6) + k_4 k_6)]^{1/2} \}$$

Значения констант  $c_{ij}$  в уравнении (5) приведены в таблице 2. Как и в пункте 1., здесь может быть применен дифференциальный метод при условии

$$\frac{k_3 K(k_5 + k_6) + k_4 k_6}{k_3 K + k_4 + k_5 + k_6} < 1.$$

#### 4. Оба равновесия устанавливаются быстро.

Имея в виду что  $\sum_i \frac{dx_i}{dt} = 0$

и

$$x_2 = K_1 x_1, \quad x_4 = K_2 x_1,$$

где

$$K_1 = k_1/k_2 \quad \text{и} \quad K_2 = k_4/k_5,$$

интегрированием соответствующей системы дифференциальных уравнений получим решения в виде

$$x_i = A_i + B_i e^{-\lambda t},$$

где

$$\lambda = \frac{K_1 k_3 + K_2 k_6}{1 + K_1 + K_2}$$

Поскольку  $k_{\text{obs}} = \lambda$ , при наличии дополнительных данных можно определить значения констант скоростей и равновесий. Так, например, если равновесия представляют собой комплексообразование соответственно с реагентами  $R_1$  и  $R_2$ , взятыми в избытке, то

$$k_{\text{obs}} = \frac{K_1 k_3 [R_1] + K_2 k_6 [R_2]}{1 + K_1 [R_1] + K_2 [R_2]},$$

откуда, если определена зависимость  $k_{\text{obs}}$  от концентраций  $R_1$  и  $R_2$ , методом наименьших квадратов легко определяются искомые величины.

Этот случай легко обобщается для системы (1) Тогда имеем

$$k_{\text{obs}} = \frac{\sum^n K_i k_{3i}}{1 - \sum^n K_i}$$

Таблица 2

Значения констант  $c_{ij}$  в уравнении (5)

$i$	$c_0$	$c_1$	$c_2$
1	0	$\frac{k_5 + k_6 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$	$\frac{k_5 + k_6 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$
2	0	$\frac{K(k_5 + k_6 - \lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1}$	$\frac{K(k_5 + k_6 - \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2}$
3	$\frac{k_3 K(k_5 + k_6)}{\lambda_1 \lambda_2}$	$-\frac{k_3 K(k_5 + k_6 - \lambda_1)}{\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)}$	$-\frac{k_3 K(k_5 + k_6 - \lambda_2)}{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)}$
4	0	$\frac{k_4}{\lambda_2 - \lambda_1}$	$\frac{k_4}{\lambda_1 - \lambda_2}$
5	$\frac{k_4 k_6}{\lambda_1 \lambda_2}$	$-\frac{k_4 k_6}{\lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_1)}$	$-\frac{k_4 k_6}{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2)}$



## ЛИТЕРАТУРА

1. Matsen, F. A., Franklin, J. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3337 (1950).
2. Туулметс, А., Реакц. способн. орг. соед., **5**, вып. 1, 179 (1968).
3. Alberty, R. A., Miller, W. G., J. Chem. Phys., **26**, 1231 (1957).
4. McDaniel, D. H., Smoot, C. R., J. Phys. Chem., **60**, 966 (1956).
5. Родигин, Н. М., Родигина, Э. Н., Последовательные химические реакции. Изд. АН СССР, М., 1960.
6. Rakowski, A., Z. physik. Chem., **57**, 321 (1906).

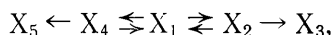
Поступила 4/X 1968.

## INDIVIDUAALSETE KIIRUSKONSTANTIDE MÄÄRAMISEST ESIMEST JÄRKU PARALLEELSETES PÕRDUVATES KONSEKUTIIVREAKTSIOONIDES

A. Tuulmets

R e s ü m e e

On lahendatud diferentsiaalvõrrandite süsteem, mis kirjeldab reaktsiooni



Kuna individuaalsete kiiruskonstantide määramine selle süsteemi täpsetest lahenditest ei ole praktiliselt võimalik, on vaadeldud mõningaid süsteeme, mis kujutavad endast selle süsteemi lähendusi ning võimaldavad saada lihtsamaid seoseid.

## ON THE DETERMINATION OF THE INDIVIDUAL RATE CONSTANTS IN FIRST ORDER COMPETITIVE REVERSIBLE CONSECUTIVE REACTIONS

A. Tuulmets

S u m m a r y

The system of differential equations which describes the reaction



has been integrated.

As the determination of individual rate constants by the use of the exact solutions of this system is practically impossible, some approximations leading to simpler relationships have been considered.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ ПРИ ПОМОЩИ ДИПИКРИЛАМИНА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО- ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Х. Куус, К. Ранне, Э. Лонд**

Кафедра аналитической химии

Разработана методика дифференциально-фотометрического конечного определения калия, которая применима при анализе различных материалов. Предлагаемая методика дает более точные результаты и является менее трудоемкой, чем весовой метод.

В связи с распространенностью калия в природе и его большим значением в биологических процессах, в аналитической практике очень часто необходимо количественное определение калия в различных объектах. С другой стороны, химические свойства калия сильно затрудняют отделение и аналитическое определение этого элемента. Этим объясняется отсутствие в настоящее время быстрых и достаточно точных химических методов определения калия. Все применяемые в настоящее время химические методы определения калия являются весовыми или основаны на предварительном осаждении его при помощи тех или иных реактивов. Несмотря на значительные затраты времени при определении калия, точность полученных результатов оставляет желать лучшего. Причиной этого является значительная растворимость осаждаемых соединений калия, непостоянство их состава и явления соосаждения.

Одним из лучших реактивов для определения калия является дипикриламин, введенный в аналитическую химию Н. С. Полуэктовым [1]. Так как сам реактив является сильно окрашенным, он позволяет проводить конечное определение после растворения осадка колориметрическим путем. Колориметрическое окончание заметно ускоряет ход определения, но имеет значительно меньшую точность по сравнению с весовым окончанием.

Целью нашей работы явилось изучение возможностей определения калия при колориметрическом окончании с помощью дипикриламина дифференциальным методом, разработанным Хиски и его сотрудниками [2, 3, 4]. При этом нами был применен так называемый двусторонний вариант метода, предложенный В. Ф. Барковским, В. И. Ганопольским и И. Н. Вторыгиной [5, 6, 7].

При оценке точности метода мы исходили из того, что среднее квадратичное отклонение результата колориметрического метода определения зависит от среднего квадратичного отклонения калибровки [8]:

$$S = \sqrt{S_a^2 + S_k^2},$$

где  $S_k$  — среднее квадратичное отклонение калибровки, а  $S_a$  — среднее квадратичное отклонение анализа.

Если точность анализа лимитируется точностью метода конечного определения, то можно считать, что среднее квадратичное отклонение результата анализа определяется величиной квадратичного отклонения калибровки:

$$S = S_k \sqrt{2}.$$

В ходе работы была исследована зависимость воспроизводимости калибровочного графика от количества калия в исходном растворе, от величины относительной оптической плотности и от используемого для определений оптической плотности растворов прибора.

### Экспериментальная часть

Изучение воспроизводимости построения калибровочного графика проводилось путем измерений оптических плотностей растворов как на спектрофотометре СФ-4, так и на фотоколориметре ФЭК-56.

При работе со спектрофотометром СФ-4 изучалась воспроизводимость калибровочного графика для трех различных интервалов концентраций калия. При работе с фотоколориметром ФЭК-56 изучалась воспроизводимость калибровочного графика для двух интервалов концентрации.

В каждом случае был приготовлен ряд стандартных растворов с различным содержанием калия. Содержание калия в этих растворах показано в таблице 1.

Во всех случаях в качестве нулевого раствора были использованы растворы № 4 за исключением интервала 1,0—3,5 мг, где в качестве нулевого применялся раствор № 3. При интервале концентраций от 0,01 до 0,1 мг  $K_2O$  начальный объем стандарт-

Таблица 1

№№ растворов	Измерения на СФ-4			Измерения на ФЭК-56	
	интервал 0,01—01 мг $K_2O$	интервал 0,1—1,0 мг $K_2O$	интервал 1,0—15,0 мг $K_2O$	интервал 1—3,5 мг $K_2O$	интервал 2—5 мг $K_2O$
1	0,01	0,1	1,0	1,0	2,0
2	0,02	0,2	4,0	1,5	2,5
3	0,04	0,4	7,5	2,0	3,0
4	0,05	0,5	8,0	2,5	3,5
5	0,06	0,6	8,5	3,0	4,0
6	0,08	0,8	12,0	3,5	4,5
7	0,10	1,0	12,5		5,0

ного раствора был 1,0 мл. Осаждение проводили добавлением 1,0 мл 0,2 N раствора дипикриламмината натрия. Растворы с осадком помещали в холодильный шкаф до следующего дня. После этого осадок центрифугировали, удаляли центрифугат и осадок промывали 1 раз 1 мл ледяной дистиллированной воды, затем 2 раза 1,0 мл насыщенным раствором дипикриламмината калия, охлажденным до 0°С, и еще 1 раз 1,0 мл ледяной воды. Промытый осадок растворяли в 2 мл ацетона, раствор вводили в 25-миллилитровую мерную колбу и разбавляли дистиллированной водой до черты. После этого измерялись относительные оптические плотности полученных растворов при 436 нм в 10-миллиметровых кюветах.

В интервале 0,1—1,0 мг  $K_2O$  методика работы была такая же. Осадок растворяли в 10 мл ацетона и объем раствора доводили до 250 мл.

В следующих сериях для осаждения добавляли 10 мл 2 N раствора дипикриламмината натрия или магния, осадок дипикриламмината калия отделяли фильтрованием через стеклянные фильтрующие тигли № 3. После этого осадки промывались 3 раза 5 мл охлажденного до 0°С насыщенного раствора дипикриламмината калия и затем 2 раза 3 мл ледяной дистиллированной воды.

В интервале концентраций 1,0—15,0 мг  $K_2O$  для растворения осадка пользовались 20 мл ацетона, в интервале 1,0—3,5 мг и 2,0—5,0 мг калия осадки растворялись в 10 мл ацетона.

В интервале концентраций 1,0—15,0 мг  $K_2O$  полученные водно-ацетоновые растворы дипикриламмината калия после доведения водой до объема 250 мл разбавлялись перед измерением относительной оптической плотности в 10 раз.

Таблица 2

Порядковый номер раствора	Измерения на СФ-4						Измерения на ФЭК-56			
	интервал 0,01—0,1 мг в 1 мл		интервал 0,1—1,0 мг в 5 мл		интервал 1,0—15,0 мг в 5 мл		интервал 1,0—3,5 мг в 5 мл		интервал 2,0—5,0 мг в 5 мл	
	мг $K_2O$ в 1 мл	В %	мг $K_2O$ в 5 мл	В %	мг $K_2O$ в 5 мл	В %	мг $K_2O$ в 5 мл	В %	мг $K_2O$ в 5 мл	В %
1	0,01	39,7	0,10	4,5	1,0	2,05	1,0	1,94	2,0	1,07
2	0,02	12,2	0,20	2,6	4,0	0,42	1,5	1,36	2,5	0,20
3	0,04	12,4	0,40	1,6	7,5	0,05	2,0	—	3,0	0,47
4	0,05	—	0,50	—	8,0	—	2,5	0,42	3,5	—
5	0,06	5,4	0,60	1,1	8,5	0,12	3,0	0,48	4,0	0,41
6	0,08	4,9	0,80	1,2	12,0	0,15	3,5	2,70	4,5	0,39
7	0,10	4,9	1,00	0,8	15,0	1,06			5,0	1,14

При измерениях относительных оптических плотностей растворов дипикриламмината калия на фотоколориметре ФЭК-56 оказалось целесообразным проводить измерения с фильтром № 5 (максимальное пропускание 490 нм). В этой области светопоглощение дипикриламмината калия достаточно слабое, и абсолютные оптические плотности измеряемых растворов не превышали значения 1,1.

В интервалах концентраций 0,01—0,1 мг и 0,1—1,0 мг  $K_2O$  построение калибровочного графика повторялось 5 раз, в интервалах 1,0—15,0 мг, 1,0—3,5 мг и 2,0—5,0 мг  $K_2O$  — четыре раза.

Для каждого пункта калибровочного графика рассчитывали средние значения относительных оптических плотностей, на основе которых были построены калибровочные графики для каждого интервала концентрации. При помощи этих графиков были получены экспериментальные содержания калия для каждого отдельного значения относительной оптической плотности в данной серии.

На основе полученных экспериментальных содержаний рассчитывались значения коэффициентов вариации средних результатов для каждого пункта калибровочных графиков. Коэффициенты вариации рассчитывались по уравнению

$$v = 100 \sqrt{\frac{\sum (\bar{c} - c_i)^2}{\bar{c}^2 n(n-1)}},$$

где  $\bar{c}$  — содержание калия в данном стандартном растворе (приравнено к среднему значению),  $c_i$  — экспериментально найден-

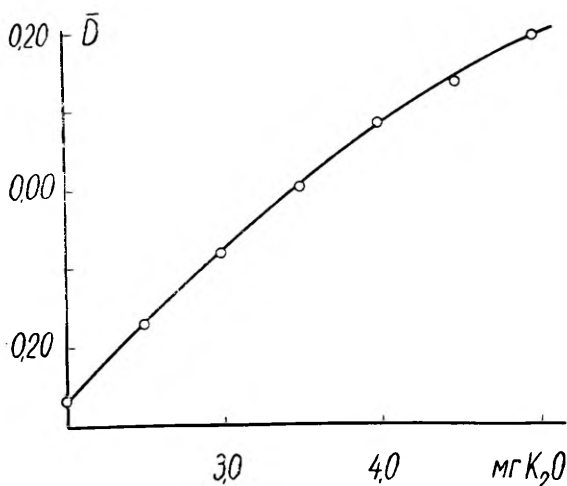


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения калия на ФЭК-56.

ные содержания при отдельных измерениях,  $n$  — число повторных калибровок. Результаты представлены в таблице 2.

Как видно из полученных данных, дифференциально-фотометрическое определение калия при помощи дипикриламина дает хорошо воспроизводимые результаты в интервале концентраций от 1,0 до 15,0 мг  $K_2O$  в 5 мл при работе с СФ-4, и в интервале от 2,0 до 5,0  $K_2O$  при работе с ФЭК-56. Калибровочные графики, полученные при помощи измерений на ФЭК-56, в верхней части слегка изогнуты в сторону абсциссы, как это видно на рисунке.

### Обсуждение результатов

Дифференциально-фотометрический метод конечного определения калия после осаждения его в виде дипикриламината калия обеспечивает в интервале концентраций, выше 1 мг на 5 мл исходного раствора, хорошую воспроизводимость результатов. При весовом окончании определения воспроизводимость результатов заметно хуже, несмотря на значительно большую затрату времени. Это объясняется тем, что при дифференциально-фотометрическом окончании определения в значительной мере исключаются ошибки, вызванные довольно заметной растворимостью дипикриламината калия, а также ошибки, обусловленные явлениями соосаждения.

Наилучшие результаты получаются при использовании для измерения оптических плотностей спектрофотометра.

Наши данные показывают, что для измерений можно применять также фотоколориметры. При этом измерения светопоглощения растворов целесообразно производить на длине волн, где светопоглощение дипикриламината калия достаточно мало, чтобы абсолютные оптические плотности не намного превышали единицу. При измерениях в полосе максимума поглощения растворы необходимо было бы перед измерением оптических плотностей многократно разбавлять.

Хотя воспроизводимость результатов при измерениях на фотоколориметре несколько хуже и интервал концентраций одного калибровочного графика заметно более узкий, применение разработанного метода и в таком случае оправдывается.

Преимущества дифференциально-фотометрического метода конечного определения калия проявляются особенно при анализе объектов, где нет необходимости в предварительном отделении тяжелых металлов. Наш опыт показывает, что применение этого метода оправдано также при анализе сложных материалов (силикатные породы), хотя в этом случае воспроизводимость результатов анализа лимитируется уже значительно худшей воспроизводимостью предварительных операций отделения тяжелых

металлов. В анализах сложных объектов главное преимущество разработанного метода состоит в его быстроте. При этом большое значение имеет обстоятельство, что стандартные растворы сравнения дипикрилами́ната калия очень устойчивы и их можно использовать в течение нескольких месяцев без заметного изменения их оптических плотностей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Полуэктов, Н. С., Калий, **2**, 10, 44 (1933).
2. Hiskey, C. F., Anal. Chem., **21**, 1440 (1949).
3. Hiskey, C. F., Rabinowitz, J., Young, I., Anal. Chem., **22**, 1464 (1950).
4. Hiskey, C. F., Young, I., Anal. Chem., **23**, 1196 (1951).
5. Барковский, В. Ф., Вторыгина, И. Н., Ж. аналит. химии, **17**, 1, 39 (1962); Зав. лаб., **20**, 275 (1962).
6. Ганопольский, В. И., Барковский, В. Ф., Материалы совещания по химическому контролю. Изд. РГУ, ноябрь, 1962.
7. Ганопольский, В. И., Барковский, В. Ф., Ганопольская, Т. А., Зав. лаб., **30**, 267 (1964).
8. Doerffel, K., Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. Chemie, Leuna Merseburg, **6** (2), 231 (1964).
9. Tollert, H., Analytik des Kaliums. Klassische und moderne Trennungs- und Bestimmungsmethoden mit Leistungsvergleichem in kritischen Sicht. Stuttgart, 1962.

Поступила 30/IX 1968.

### DIFERENTSIAAL-FOTOMEETRILINE KAALIUMI MÄÄRAMINE DIPIKRÜÜLAMIINI ABIL

H. Kuus, K. Ranne, E. Lond

#### Resümee

Töötati välja diferentsiaal-fotomeetriline kaaliumi lõppmääramise meetod, mis on rakendatav mitmesuguste objektide analüüsil. Väljatöötatud meetod on täpsem ja kiirem kaalanalüütilisest lõppmääramisest.

### DIE PRÄZISION-PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DES KALIUMS MIT DIPICRYLAMIN

H. Kuus, K. Ranne, E. Lond

#### Zusammenfassung

Es wurde eine präzision-photometrische Methode für die Bestimmung des Kaliums nach Fällung als Kaliumdipicrylaminat ausgearbeitet. Die Resultate der präzision-photometrischen Bestimmungen des Kaliums bei dieser Methode sind besser reproduzierbar als bei gravimetrischen Bestimmungen, und die Analysen nehmen weniger Zeit in Anspruch.



## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ

Х. Куус, Э. Лонд

Кафедра аналитической химии

Исследованы возможности определения натрия дифференциально-фотометрическим методом после осаждения его в виде натрий-цинкуранилацетата. Установлено, что определение натрия по интенсивности окраски уранил-пероксидного комплекса дает хорошо воспроизводимые результаты.

При анализе горных пород, сырья и продуктов промышленного производства часто возникает необходимость количественного определения натрия. Вследствие специфических химических свойств натрия его химические методы определения трудоемки и не обеспечивают достаточно высокой точности результатов. Широко используемый пламенно-фотометрический метод определения натрия значительно менее трудоемок, но тоже не обладает высокой точностью. В то же время существуют отрасли промышленности (например керамическая), где интересы производства требуют более точного количественного определения натрия, чем это возможно существующими методами.

Исходя из этого, нами проведено изучение возможностей упрощения и ускорения химического определения натрия на базе введения в схему анализа дифференциально-фотометрического метода конечного определения. При этом имелись в виду не только быстрота проведения конечного определения, но и превосходная точность результатов, которую позволяет получить этот способ измерения [1—6].

С этой целью решено было воспользоваться предварительным осаждением натрия при помощи цинкуранилацетата, который до сих пор остается наиболее чувствительным и часто применяемым осадителем для ионов натрия [7—9]. При выборе методики исследования было решено изучить возможности определения натрия по собственной окраске растворенного натрий-цинкуранилацетата и по окраске уранил-пероксидного комплекса [10]. Крите-

рием применимости изученных методик дифференциально-фотометрического конечного определения натрия была выбрана репродуцируемость отдельных точек при построении калибровочного графика, выраженная через коэффициент вариации среднего значения концентрации натрия [11]. По скорости и простоте проведения обе изученные методики почти равны.

### Экспериментальная часть

Изучение воспроизводимости определения натрия по собственной окраске растворенного натрий цинкуранилацетата.

В 50 мл стаканы пипетировали по 1 миллилитру стандартных растворов натрия, содержащих соответственно 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 мг натрия на мл. В те же стаканы добавляли затем по 4 мл 35%-ого предварительно слегка нагретого раствора цинкуранилацетата. Раствор цинкуранилацетата готовился в 3%-ном растворе уксусной кислоты и был предварительно насыщен натрий-цинкуранилацетатом. Значение pH раствора перед осаждением было в интервале 3—4. После добавления раствора цинкуранилацетата содержимое стаканов медленно охлаждали до комнатной температуры и помещали затем до следующего дня в холодильный шкаф. Выделившийся осадок отделяли при помощи стеклянного фильтрующего тигла № 2 и промывали один раз 1,5 мл раствора цинкуранилацетата, 3 раза 2,0 мл этилового спирта, предварительно насыщенного натрий-цинкуранилацетатом и один раз несколькими миллилитрами ацетона. Осадок растворяли в горячей воде, раствор охлаждали до комнатной температуры, переносили в 100 мл мерную колбу и доливали водой до черты. Оптические плотности полученных растворов измерялись по отношению раствора, полученного после осаждения 3,0 мг натрия (раствор № 4) на фотоколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 3 (максимум пропускания 400 нм). Описанная операция повторялась четыре раза. На основе этих четырех серий опытов были рассчитаны средние значения относительной оптической плотности для каждой концентрации натрия в исходном растворе, и при помощи их построен калибровочный график. Построенный график, в свою очередь, был взят в качестве основы для нахождения экспериментально найденных концентраций натрия для каждого пункта в каждой отдельной серии опытов. Воспроизводимость калибровки была выражена через коэффициент вариации средних значений экспериментально найденных концентраций. Полученные результаты приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

№№ растворов	Измерения по собственной окраске $\text{NaZn}(\text{UO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_9$		Измерения по окраске уранилпероксидного комплекса	
	содержание Na, мг	V %	содержание Na, мг	V. %
1	1,5	1,27	1,0	0,66
2	2,0	0,92	1,5	0,47
3	2,5	1,03	2,0	
4	3,0		2,5	0,42
5	3,5	0,73	3,0	0,73
6	4,0	1,15	3,5	0,38

Изучение воспроизводимости определения натрия по окраске уранил пероксидного комплекса.

В 50 мл химические стаканы пипетировали по 1 миллилитру стандартных растворов, содержащих соответственно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 мг натрия. Осаждение и обработка осадка проводились так, как описано выше. Осадки растворяли в горячей воде, после охлаждения растворы переносили в 200 мл мерные колбы, добавляли 20 мл насыщенного раствора карбоната натрия и 10 мл 3%-ого раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После этого растворы разбавлялись водой до объема 200 мл и измерялись их относительные оптические плотности по отношению к раствору, содержащему 2,0 мг натрия. Измерения проводились на ФЭК-56. Так как при длинах волн у максимума поглощения уранил-пероксидного комплекса (350 нм) оптические плотности растворов слишком высоки для работы на фотокolorиметре, для измерений был выбран участок спектра, где поглощение значительно слабее. По указанной причине измерения проводились со светофильтром № 5 (максимум пропускания 490 нм). Все описанные операции повторялись четыре раза. Обработка результатов аналогична выше описанной.

Результаты приведены в таблице и на рисунке.

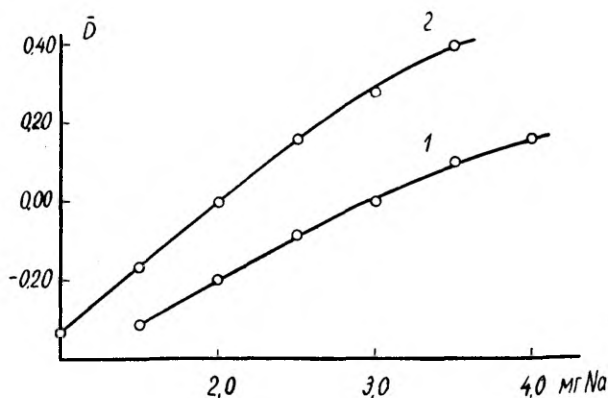


Рис. 1. Калибровочные графики для дифференциально-фотометрического определения натрия: 1 — определение по окраске уранилпероксидного комплекса, 2 — определение по собственной окраске натрия-цинку-ранилацетата.

## Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что дифференциально-фотометрическое конечное определение натрия осуществимо по обоим методам, но проведение определений по окраске уранил-пероксидного комплекса дает значительно лучше воспроизводимые результаты. Это является следствием более крутого подъема калибровочного графика. Среднее значение коэффициента вариации при построении калибровочного графика по окраске уранил-пероксидного комплекса приблизительно 0,5%. Следовательно, дифференциально-фотометрическое конечное определение натрия является не только значительно более быстрым, но и более точным, если сравнить с весовым окончанием определения. Большим достоинством метода является высокая селективность реакции осаждения  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что позволяет во многих случаях, например при анализе стекла, проводить анализ без предварительного отделения натрия от других компонентов.

Для максимальной воспроизводимости результатов необходимо учитывать, что уранил-пероксидный комплекс довольно неустойчивый и оптическая плотность его раствора со временем уменьшается, особенно под действием света. Поэтому измерения оптических плотностей необходимо проводить сразу после приготовления раствора и избегать прямого солнечного света.

Чтобы избавиться от необходимости готовить для каждого анализа новый раствор сравнения, относительные оптические плотности растворов можно измерять по отношению специально приготовленного сернокислого раствора бихромата калия, имеющего такую же оптическую плотность, как и «истинный» раствор сравнения. Для этого необходимо растворить 0,67 г перекристаллизованного  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 1 л 0,005 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оптическую плотность полученного таким образом раствора затем точно уравнивают с оптической плотностью «истинного» раствора сравнения путем осторожного разбавления 0,005 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оптическая плотность приготовленного таким образом «постоянного стандарта» не меняется сколько-нибудь заметно долгое время. Кроме того, при пользовании «постоянным стандартом» воспроизводимость результатов должна улучшаться, так как дисперсия результатов является суммой дисперсии собственного анализа и дисперсии раствора сравнения [12]:

$$S_p^2 = S_a^2 + S_c^2,$$

где  $S_p^2$  — дисперсия результата,  $S_a^2$  — дисперсия анализа и  $S_c^2$  дисперсия приготовления раствора сравнения.

Если точность лимитируется воспроизводимостью конечного определения, то есть если  $S_a^2 = S_c^2$ , то  $S_p^2 = 2S_a^2$ , а стандартное отклонение результата

$$S_p = S_a \sqrt{2}.$$

При пользовании «постоянным стандартом»

$$S_p = S_a$$

и воспроизводимость улучшается в таком случае в 1.4 раза.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hiskey, C. F., *Analyt. Chem.*, **21**, 1440 (1949).
2. Hiskey, C. F., Rabinovitz, J., Young, I. G., *Analyt. Chem.*, **22**, 1464 (1950).
3. Hiskey, C. F., Young, I. G., *Analyt. Chem.*, **23**, 1196 (1951).
4. Ганопольский, В. И., Барковский В. Ф., Ганопольская, Т. А., *Зав. лаб.*, **30**, 257 (1964).
5. Терёшин, Г. С., *Ж. аналит. химии*, **14**, 383 (1959).
6. Барковский В. Ф., Вторыгина, И. Н., *Ж. аналит. химии*, **17**, 39 (1962).
7. Kolthoff, I. M., *Z. anal. Chem.*, **70**, 379 (1927).
8. Barber, H. H., Kolthoff, I. M., *J. Amer. chem. Soc.*, **50**, 1625 (1928).
9. Dobbins, J., Byrd, K. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 3288 (1931).
10. Arnold, E., Gray, A. R., *Ind Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 294 (1943).
11. Куус, Х., Ранне, К., Лонд, Э., *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та (настоящий выпуск)*.
12. Doerffel, K., *Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. Chemie, Leuna-Merseburg*, **6** (2), 231 (1964).

Поступила 30/IX 1968.

## DIFERENTSIAALFOTOMEETRILINE NAATRIUMI MÄÄRAMINE

H. Kuus, E. Lond

### Resümee

Uuriti diferentsiaal-fotomeetrilise naatriumi lõppmääramise võimalusi pärast naatriumi sadestamist naatriumtsinkuranüülatsetaadina. Leiti, et määramine uraanperoksiidkompleksi värvuse järgi annab paremini reprodutseeritavaid tulemusi kui määramine naatriumtsinkuranüülatsetaadi enese värvuse järgi. Diferentsiaal-fotomeetriline lõppmääramine uraanperoksiidkompleksi värvuse põhjal annab täpsemaid tulemusi ja on kiirem kui gravimeetriline lõppmääramine.

# DIE PRÄZISION-PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DES NATRIUMS

H. Kuus, E. Lond

## Zusammenfassung

Es wurden die Möglichkeiten der präzision-photometrischen Bestimmung des Natriums nach Fällung mit Zinkuranylazetat untersucht. Die Resultate haben gezeigt, daß die Bestimmung des Natriums nach Färbung der Uranylperoxid-Komplexverbindung besser reproduzierbar ist als die Bestimmung nach eigener Färbung des Natriumzinkuranylazetats und als gravimetrische Schlußbestimmung.

## О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ОТДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Х. Куус, А. Луст

Кафедра аналитической химии

Проведено изучение применимости соосаждения бериллия с фосфатом титана и катионного обмена для отделения бериллия от мешающих компонентов при анализе силикатных пород. Показано, что при избытке трилона Б катионный обмен дает более надежные результаты и является менее трудоемким.

Применение трилона Б как маскирующего комплексообразователя позволило в сравнительно короткий срок разработать ряд высокоселективных методов отделения и определения бериллия. При анализе некоторых сплавов применение трилона Б вообще исключает необходимость в предварительном отделении бериллия от других компонентов [1]. Из методов отделения бериллия наиболее известными являются экстракция в виде ацетилацетоната [2, 3] и соосаждение с фосфатом титана [4]. Менее известен способ ионообменного отделения бериллия [5, 6].

Экстракция бериллия в виде ацетилацетоната широко используется при анализе различных сплавов и других материалов, где содержание железа невысокое.

Метод соосаждения бериллия с фосфатом титана разработан для анализа силикатных руд и характеризуется как универсальный [7]. Хотя этот метод в сочетании с конечным определением бериллия при помощи бериллона [8, 9] значительно менее чувствительный, чем известный метод определения бериллия по флуоресценции моринового комплекса [10], но он значительно менее трудоемкий.

Наш опыт применения метода соосаждения бериллия с фосфатом титана при анализе силикатных пород сложного состава все же показал, что этот метод не свободен от некоторых существенных недостатков.

В связи с этим было предпринято сравнительное изучение применимости метода соосаждения и метода ионообменного отделения бериллия.

## Экспериментальная часть

Соосаждение бериллия с фосфатом титана.

Изучалась полнота выделения бериллия, воспроизводимость и влияние других ионов. При проведении экспериментов использовались стандартные растворы  $\text{BeSO}_4$  в дважды дистиллированной воде.

А) Полнота и воспроизводимость выделения бериллия.

В 100 мл стаканы вводили стандартный раствор Ве в количествах, соответствующих 5, 10 и 50 мкг Ве, добавляли в каждый стакан по 2 мл раствора сернокислого титана (2 мг Ti в 1 мл), 1—2 капли концентрированной  $\text{HNO}_3$ , 10 мл 15%-ого раствора трилона Б и 10 мл 10%-ого раствора фосфата аммония. Затем добавляли раствор аммиака до слабокислой реакции, 10 мл 15%-ого раствора ацетата натрия и кипятили в течение 2—3 мин. После этого в каждый стакан вводили немного мацерированной бумаги и оставляли на 2 часа стоять. Осадки отфильтровывали через плотный бумажный фильтр, и 3 раза промывали холодной водой. Промытые осадки растворяли при помощи 20 мл горячего раствора  $\text{HCl}$  (1 : 4), фильтры промывали 3 раза горячей водой. Фильтраты и промывные воды вводили в 50 мл мерные колбы и разбавляли дистиллированной водой до черты. Для проведения конечного определения из этих колб пипеткой отмеряли 25 мл в другие 50 мл мерные колбы. Туда же добавляли 2 мл 3%-ого раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После этого при помощи 25%-ого раствора  $\text{NaOH}$  pH полученных растворов доводили до значения 6—7 добавляли еще 5 мл 1,2 N раствора  $\text{NaOH}$  и 1 мл 0,02%-ого раствора бериллона. Растворы разбавляли дистиллированной водой до объема 50 мл и через 10 минут измеряли оптические плотности полученных растворов на ФЭК-56 (фильтр № 8, толщина слоя 5 см) по отношению к раствору, не содержащему бериллия. Вся серия опытов повторялась 3 раза. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Введено Ве в мкг	Присутствие посторонних ионов	Найдено Ве в мкг			Среднее значение	Коэффициент вариации среднего значения
		I серия	II серия	III серия		
5	—	4,4	3,6	4,5	4,2	6,76
10	—	8,2	9,3	9,4	9,0	4,72
10	Al, Fe, Ca, Mg	10,0	9,0	9,4	9,5	3,06
50	—	41,0	42,0	39,0	40,7	1,92



### Б) Влияние других ионов.

В три 100 мл стакана вводили стандартный раствор бериллия, содержащий 10 мкг Ве. Туда же добавляли в виде раствора 0,2 г Al, 0,1 г Fe и по 0,1 г Ca и Mg. В остальном ход работы аналогичен вышеописанному. Результаты приведены в таблице 1

Кроме влияния вышеуказанных ионов, было специально исследовано влияние марганца, так как наш опыт указал на его возможное мешающее действие.

Для этого в стакан вводили по 10 или по 5 мкг бериллия в виде стандартного раствора и затем в те же стаканы вливали стандартный раствор марганца, содержащий от 0,1 до 100 мг марганца. В остальном ход работы аналогичен вышеописанному. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Введено Ве в мкг	Введено Мп в мг	Найдено Ве в мкг
5	1,0	помутнение
5	1,0	— „ —
5	0,1	3,9
5	0,1	3,2
10	100,0	помутнение
10	50,0	— „ —
10	10,0	— „ —
10	5,0	— „ —
10	1,0	6,8
10	1,0	7,0
10	0,1	8,2
10	0,1	8,4

При анализе силикатных пород, содержащих более 0,01—0,02% марганца, нами наблюдалось также или помутнение раствора при введении NaOH, или (более часто) частичное или полное обесцвечивание бериллона.

### Ионообменное отделение бериллия.

Исследование полноты и воспроизводимости отделения.

В 200 мл стаканы вводили стандартный раствор бериллия в количествах, соответствующих 5; 10 и 50 мкг Ве. В эти же стаканы добавляли по 20 мл 10%-ого раствора трилона Б. Растворы кипятили в течение нескольких минут. Затем растворы разбавлялись дистиллированной водой до объема примерно 150 мл. После охлаждения pH растворов доводили при помощи раствора  $\text{NH}_3$  до значения 3—4 и растворы пропускали через ионообменные колонки (катионит КБ-4п-2 в натриевой форме, диаметр колонки 20 мм, высота слоя около 100 мм) со скоростью 2—3 мл/мин.

После этого колонки промывали дистиллированной водой (150 мл), и бериллий затем вымывали из колонок при помощи 75 мл 3 N раствора HCl. Вытекающие при этом растворы собирали в 100 мл мерные колбы, которые затем доливали дистиллированной водой до черты. Из этих колб брали 25 мл раствора и вводили в 50 мл мерные колбы. Конечное определение бериллия проводилось аналогично вышеописанному. Все опыты повторялись трижды. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Введено Ве в мкг	Найдено Ве в мкг			Среднее значение	Коэффициент вариации среднего значения
	I серия	II серия	III серия		
5	4,8	5,0	4,7	4,8	1,89
10	9,6	9,0	9,8	9,4	2,61
50	44,5	44,5	45,8	44,9	0,89

При испытании этого способа отделения бериллия на многочисленных анализах различных силикатных пород были получены вполне надежные результаты, независимо от колебания содержания марганца или других компонентов породы. Зависимость воспроизводимости среднего из четырех параллельных определений от содержания бериллия изображена на рисунке.

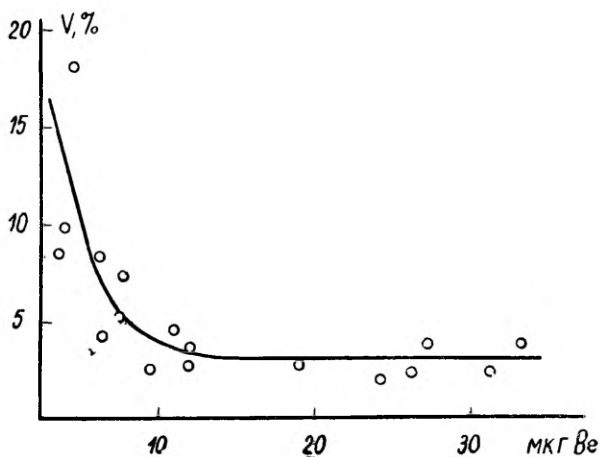


Рис. 1. Воспроизводимость средних результатов из четырех параллельных определений бериллия в различных силикатных породах при ионообменном отделении бериллия.

При анализе силикатных пород навески в 1,0 г разлагались при помощи HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления фтора при помощи H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> остаток растворяли в горячей 0,1 N HCl, переносили в 200 мл стаканы и дальше поступали так, как описано выше.

### Обсуждение результатов

Полученные нами данные показывают, что метод отделения бериллия путем соосаждения его с фосфатом титана не применим при анализе таких материалов, где содержание марганца более чем 100 раз превышает содержание бериллия. При соотношении бериллия и марганца, равном от 1:10 до 1:100, результаты определения будут значительно занижены. Вообще результаты, полученные нами, и данные, приведенные автором этого метода [7], свидетельствуют о явной тенденции к получению заниженных результатов. Потери при малых содержаниях бериллия достигают 20%. Повторное соосаждение бериллия после растворения осадка, предпринятое нами с целью отделения марганца, привело почти к полной потере бериллия в количествах, ниже 10 мкг.

Способ ионообменного отделения в сочетании с конечным определением при помощи бериллона в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> является практически специфичным, так как не отделяемые от бериллия титан и шестивалентный уран в этих условиях не мешают.

Кроме того, ионообменный метод дает более правильные и воспроизводимые результаты и является также значительно более простым в проведении.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цывина, Б. С., Огарева, М. Б., Плющикова, С. И., в сб.: Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, М., 1961, 97.
2. Adam, I. A., Both, E., Strickland, J. D., *Analyt. chim. acta*, **6**, 462 (1952).
3. Алимарин, И. П., Гибало, И. М., *Ж. аналит. химии*, **12**, 389 (1956).
4. Цывина, Б. С., Давидович, Н. К., *Зав. лаб.*, **23**, 280 (1957).
5. Nadkarni, M., Varde, M., Athavale, V., *Analyt. chim. acta*, **16**, 421 (1957).
6. Kennedy, J., Wheeler, V., *Analyt. chim. acta*, **20**, 4212 (1959).
7. Горюшина, В. Г., в сб.: Методы определения и анализа редких элементов. Изд-во АН СССР, М., 1961, 84.
8. Лукин, А. М., *Ж. аналит. химии*, **11**, 391 (1956).
9. Каранович, Г. Г., *Ж. аналит. химии*, **11**, 400 (1956).
10. Sandell, E. B., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 674 (1940).

Поступила 30/IX 1968.

# **BERÜLLIUMI ERALDAMISMEETODITE RAKENDATAVUSEST SILIKAATSETE KIVIMITE ANALÜÜSIL**

**H. Kuus, A. Lust**

## **Resümee**

Uuriti berülliumi titaanfosfaadiga kaasasadestamise ja katioonitvahetuse meetodite rakendatavust Be määramisel silikaatsetes kivimites. Leiti, et usaldatavaid tulemusi annab vaid viimasena mainitud meetod. Kaasasadestamismeetod on töömahukam ning kasutatav ainult vähese mangaanisisaldusega kivimite puhul.

# **ÜBER DIE BRAUCHBARKEIT DER TRENNUNGSMETHODEN DES BERYLLIUMS BEI DEN ANALYSEN DER SILIKATGESTEINE**

**H. Kuus, A. Lust**

## **Zusammenfassung**

Es wurde die Brauchbarkeit der Mitfällung des Berylliums mit Titanphosphat und des Kationaustauschverfahrens bei den Analysen der Silikatgesteine untersucht. Es hat sich gezeigt, daß man zuverlässige Resultate mit der letzten Methode erhalten kann, während die erste nur dann brauchbar ist, wenn das zu analysierende Gestein sehr wenig Mangan enthält.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ТВЕРДЫХ ТКАНЯХ ЗУБОВ ЧЕЛОВЕКА

Х. Кокк, С. Лийв

Кафедра аналитической химии и кафедра стоматологии

Исследованы возможности количественного определения фтора в твердых тканях зубов человека методом, основанным на отделении фтора отгонкой из небольших навесок (50 мг) неозоленных проб и последующем спектрофотометрическом определении цирконий-эриохромцианиновым методом. Показано, что сочетание микродистилляции со спектрофотометрическим определением фтора значительно уменьшает необходимое для анализа время, причем точность метода не уменьшается.

Известно, что фтор как микроэлемент имеет важное биологическое значение в кальциевом и фосфорном обмене [1,2]. В связи с этим опубликован ряд статей, посвященных различным стоматологическим исследованиям посредством определения фтора в зубах человека и некоторых животных [3—10].

Однако примененные для этой цели методы определения фтора в основном слишком громоздки или недостаточно доступны для стоматологов. Это значительно затрудняет более широкое проведение подобных исследований. Так, для определения фтора в зубах обычно применяют сравнительно большие навески. Подобно биологическим объектам с высоким содержанием органических веществ, перед отделением фтора отгонкой [11—13] проводят длительное (3—48 часов) предварительное озоление проб [14, 15]. Хотя и показано [16, 17], что в предварительном озолении зубов нет необходимости, и предложены отдельные микрометоды отделения фтора [18—20], отсутствуют более подробные данные, позволяющие оценивать их применимость.

Нами изучена применимость микрометода отделения фтора, предложенного Сингером и Армстронгом [19], в сочетании с последующим спектрофотометрическим определением по обесцвечиванию цирконий-эриохромцианинового комплекса [21], для анализа неозоленных проб зубов.

## Экспериментальная часть

Реактивы и аппаратура. В основу разработки метода было взято среднее количество фтора в зубах, которое по данным различных авторов варьируется и составляет в среднем 5–10% [7, 8]. Исходя из этого, были выбраны величина навески анализируемых проб (50 мг) и оптимальные концентрации растворов реактивов.

Для приготовления растворов применяли обыкновенную дистиллированную воду. Использованные реактивы не подвергались глубокой очистке.

Раствор эриохромцианина. 0,9000 г реактива растворяли в воде и разбавляли до 500 мл.

Раствор нитрата циркония. 0,1767 г реактива —  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  (марки «х.ч.») — растворяли в воде, прибавляли 350 мл концентрированной соляной кислоты (марки «ос.ч.») и разбавляли водой до 500 мл. Раствор хранили в полиэтиленовой бутылке.

Раствор хлорной кислоты. 60%-ный раствор представлял собой реактив марки «х.ч.». 30%-ный раствор получали путем разбавления 60%-ного раствора водой.

Стандартные растворы фтора. Исходный раствор (1000 мкг  $F^-$  в мл) получали растворением 0,5525 г  $NaF$  (двукратно перекристаллизованного) в воде и доведением его конечного объема до 250 мл. Раствор хранили в полиэтиленовой бутылке. Другие стандартные растворы: 5, 10, 25, 35, 50 и 65 мкг/мл получали разбавлением исходного. Их готовили в стеклянных мерных колбах и они не подвергались длительному хранению.

Раствор фенолфталеина. 0,02 г индикатора растворяли в 20 мл этилового спирта. Раствор хранили в пробирке, снабженной капельной пипеткой.

1,25 N раствор гидроокиси калия готовили из реактива марки «х.ч.» растворением 7,01 г КОН в 100 мл воды, без учета и отделения примеси  $K_2CO_3$  в КОН. Раствор хранили в полиэтиленовой бутылке.

1,25 N раствор соляной кислоты готовили разбавлением концентрированного раствора  $HCl$  (марки «ос.ч.»). нормальность которого считали приблизительно равной 12.

Раствор для сравнения спектрофотометрических измерений. В 100 мл мерную колбу вводили около 50 мл воды, прибавляли 8 мл раствора эриохромцианина, 5,6 мл концентрированной соляной кислоты и доводили объем водой до метки. Раствор использовался долгое время.

Кварцевый песок готовили из кусков прозрачной кварцевой трубки путем измельчения в фарфоровой ступке и последующего просеивания через сито размером 0,25 мм. Полученный песок

помещали в кварцевую чашку и обрабатывали концентрированной серной кислотой при нагревании до исчезновения белых паров. Затем содержимое чашки охлаждали, промывали водой до отсутствия кислой реакции, высушивали и прокаливали при  $700^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса [15].

Все оптические измерения проводили на спектрофотометре СФ-10 с применением кювет толщиной слоя 10 мм.

Построение калибровочного графика. В опытах применяли микроприбор для дистилляции фтора [19], который присоединяли к дистилляционной установке по схеме, приведенной на рис. 1.

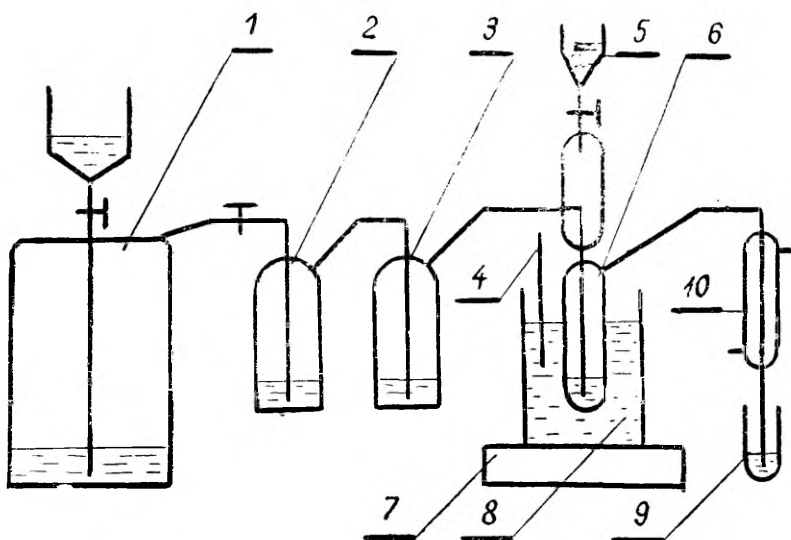


Рис. 1. Схема установки для отгонки фтора.

Для построения калибровочного графика навеску 50 мг кварцевого песка помещали в микроприбор 6, вводили 1 мл стандартного раствора, содержащего соответственно 5, 10, 25, 35, 50 и 65 мкг  $\text{F}^-$ . После соединения микроприбора с установкой через капельную воронку 5 прибавляли 3 мл 60%-ного раствора  $\text{HClO}_4$ . После этого включали электроплитку 7 для нагревания концентрированной серной кислоты в термостойком стакане 4 (баня) и одновременно медленный поток воздуха (2 пузырька в секунду) из газометра 1 через очистительные склянки 2 (с 1,25 N раствором KOH) и 3 (с чистой водой). Для приема дистиллята к прибору присоединяли калиброванные на 16 мл пробирки 9, содержащие по 1 мл 1,25 N раствора KOH. При этом капиллярная часть выводной трубки холодильника 10 погружалась в раствор KOH.

Когда температура серной кислоты в стакане поднималась до 145—150°С (измеряли с помощью ртутного термометра 4), из капельной воронки в дистилляционный прибор по каплям (5—6 капель в минуту) добавляли 14 мл воды, следя при этом, чтобы общий объем раствора в приборе во время отгонки не превышал 4 мл и чтобы в приемной пробирке в жидкость была погружена только капиллярная часть выводной трубки холодильника.

После добавления всей воды, приемную пробирку опускали и собирали дополнительно 1 мл дистиллята в виде свободно падающих капель, причем общий объем дистиллята во всех опытах составлял 15 мл.

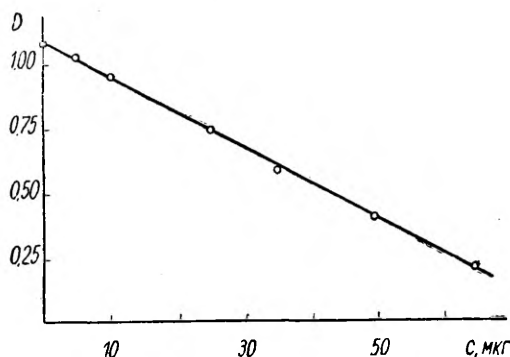
К полученным дистиллятам прибавляли каплю раствора фенолфталеина и из бюретки по каплям 1,25*N* раствор соляной кислоты до обесцвечивания индикатора. Растворы переносили в мерные колбы объемами 25 мл и добавляли по 2 мл\* растворов эриохромцианина и нитрата циркония, после чего мерные колбы заполняли до меток водой.

Аналогично проводили холостые опыты, в которых вместо стандартного раствора фтора использовался 1 мл воды.

Растворы тщательно перемешивали и измеряли их оптические плотности при 544 нм на спектрофотометре СФ-10 в отношении раствора сравнения.

Из результатов пяти опытов рассчитывали средние значения оптических плотностей для растворов холостого опыта ( $D_{\text{хол.}}$ ) и для растворов с определенным содержанием  $C$  фтора ( $D_c$ ), а также соответствующие им значения выборочной дисперсии ( $s_{D_{\text{хол.}}}^2, s_{D_c}^2$ ) и точности ( $\pm \varepsilon_{0,95}$ ) [22]. Эти данные, представленные в таблице 1, являлись основой для построения калибровочного графика, приведенного на рис. 2.

Рис. 2. Калибровочный график для определения фтора.



\* Объем растворов эриохромцианина и нитрата циркония зависит от содержания фтора в анализируемых образцах. Для определения фтора в количествах меньше 10 мкг они должны быть уменьшены до 1 мл.



Таблица 1

$C$ мкг/25 мл	$\bar{D}_{\text{пол.}}, \bar{D}_c$	$S_{D_{\text{хол.}}}^2, S_{D_c}^2 \cdot 10^1$	$\pm \varepsilon_{D_{\text{хол.}}, 0,95} \pm \varepsilon_{D_c, 0,95}$
0	1,09	5,0	0,030
5	1,02	3,0	0,020
10	0,95	1,7	0,017
25	0,74	0,8	0,011
35	0,58	0,8	0,011
50	0,40	1,3	0,014
65	0,20	2,0	0,018

Было установлено, что присутствие в стандартных растворах фтора иодид-ионов в отношениях ниже 1 : 1 не вызывает заметных отклонений от приведенного калибровочного графика.

Определение фтора в зубах. Анализируемые зубы тщательно промывали горячей водой и очищали механически. После этого их разбивали, удаляли внутренние мягкие ткани и снова промывали в горячей воде, а потом в этиловом спирте и эфире. Отдельные образцы высушивали при температуре 110°С до постоянного веса и тщательно измельчали в ступке Абиха до тонкой пудры.

Для определения в них фтора в микроприбор для дистилляции помещали 50 мг образца, прибавляли 50 мг кварцевого песка, 2 мл 30%-ного раствора  $\text{HClO}_4$  и 2 мл 60%-ного раствора  $\text{HClO}_4$ . Затем проводили отгонку так, как это описано при построении калибровочного графика.

После получения дистиллятов по вышеизложенной прописи и спектрофотометрического измерения их оптических плотностей по калибровочному графику находили соответствующие им количества фтора. Для каждой серии анализов проводили холостой опыт и опыт одним из стандартных растворов.

Результаты некоторых анализов и данные по их статистической обработки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер образца	Введено фтора, мкг	Найдено фтора, мкг				
		число опытов	среднее арифметическое	дисперсия	точность	относит. ошибка, %
1	0	3	11,2	0,64	1,9	17,0
	10	3	20,8	0,12	0,9	4,3
2	0	3	9,5	0,65	2,0	21,0
	10	3	20,0	0,16	1,0	5,0

Как видно из таблицы 2, содержание фтора в анализированных нами зубах ниже среднего, по котором были выбраны концентрации растворов эриохромцианина и нитрата циркония, и составляет от 9,5 до 11,2  $\text{мкг}/50 \text{ мг}$  или  $2 \cdot 10^{-2}\%$ . Этим объясняется достаточно большая относительная ошибка при определении фтора без добавки.

### Обсуждение результатов

Проведенное нами исследование показало, что применение предложенного Сингером и Армстронгом [19] микрометода отделения фтора с последующим спектрофотометрическим определением значительно упрощает анализ зубов, так как позволяет работать с маленькими навесками и исключает необходимость предварительного озоления проб (сравнительные данные в настоящей статье не приведены).

Из результатов математической обработки полученных значений оптических плотностей при составлении калибровочного графика (данные в табл. 1) видно, что метод отгонки отличается высокой воспроизводимостью. При этом относительно большие погрешности измерения оптических плотностей растворов холостого опыта и с низким содержанием фтора обусловлены не низкой воспроизводимостью метода отгонки, а погрешностями, возникающими при измерениях оптических плотностей высоких значений. Поэтому концентрации реагентов (эриохромцианина и нитрата циркония) зависят от интервала определяемых концентраций фтора, и для его определения в количествах, ниже  $10 \text{ мкг}/25 \text{ мл}$ , они должны быть уменьшены. Данные концентрации реагентов являются оптимальными для определения фтора выше  $10 \text{ мкг}/25 \text{ мл}$ . Как видно из таблицы 2, относительная ошибка определения  $20 \text{ мкг}$  не превышает  $5\%$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Минх, А. А., Стоматология, **2**, 5 (1953).
2. Габовоч, Р. Д., Гигиена и санитария, **7**, 21 (1959).
3. Mc Clure, F. I., Likins, R. C., J. Dent Research, **30**, 172 (1951).
4. Jackson, D., Weidmann, S. M., Brit. dent. J., **107**, 10 (1959).
5. Arnold, F., Wrch. industr. Hlth, **21**, 16 (1960).
6. Yoon, S. H., Brudevold, F., Smith, F. A., J. Am. Dental Ass., **61**, 87 (1960).
7. Алкалаев, К. К., Стоматология, **3**, 3 (1964); **2**, 8 (1965).
8. Stevenson, J. S., Stevenson, L. S., Science, **154**, 1548 (1966).
9. Toda, Y., J. Dent. Research, **45**, 1567 (1966).
10. Candeli, A., Capozzi, L., Marci, F., Marchini, G., Caries Research, **153**, 1 (1967).
11. Тананаев, И. В., Ж. прикл. химии, **5**, 834 (1932).
12. Willard, H. H., Winter, O. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 7 (1933).

13. Зенин, А. А., Труды Гидрохим. ин-та АН СССР, 25, 237 (1955).
14. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов (под ред. А. И. Бусева). ИЛ, М., 1963.
15. Киселева, Е. К., Анализ фторосодержащих соединений. Изд-во «Химия», М.—Л., 1966.
16. Гольдберг, Г. С., Стоматология, 2, 8 (1953).
17. Samachson, J., Solvik, N., Sobel, A. E., Anal. Chem., 29, 1888 (1957).
18. Singer, L., Armstrong, W. D., Anal. Chem., 26, 904 (1954).
19. Singer, L., Armstrong, W. D., Anal. Chem., 31, 105 (1959).
20. Cox, F. H., Pinxteren, J. A. C., Pharm. Weekblad, 101, 361 (1966).
21. Megregian, S., Anal. Chem., 26, 1161 (1954).
22. Булатов, М. И., Калинин, И. П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Изд-во «Химия», Л., 1968.

Поступила 04/XI 1968.

## FLUORI MÄÄRAMINE INIMESE HAMMASTE KÕVADES KUDEDES

H. Kokk, S. Liiv

Resümee

Käesolevas töös on uuritud fluori kvantitatiivse määramise võimalust inimese hammaste kõvades kudedes meetodil, mis põhineb fluori eelneval eraldamisel mikrodestillatsioonil tuhastamata proovide väikestest kaalutistest (50 mg) ja järgneval spektrofotomeetrilisel määramisel tsirkonüüleriokroomtsüaniinmeetodil. Mikrodestillatsiooni ja spektrofotomeetrilise määramise ühendamine võimaldab tunduvalt lühendada analüüsi läbiviimise aega, kusjuures meetodi täpsus ei vähene.

## DETERMINATION OF FLUORINE IN THE HARD TISSUES OF HUMAN TEETH

H. Kokk, S. Liiv

Summary

The present paper deals with the possibilities of the quantitative determination of fluorine in the hard tissues of human teeth by a method which is based on the previous separation of fluorine from the small amounts of unashed samples (50 mg) in an apparatus of microdistillation and on the following spectrophotometric determination by the method of zirconyl eriochrome cyanine. The combination of the methods of microdistillation and spectrophotometric determination makes it possible substantially to shorten the time which is needed to carry out these analyses, while the accuracy of determination is not decreased.

## О ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФИДОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Э. Педак, М.-Л. Аллсалу, А. Ояперв

Кафедра аналитической химии

Исследованы условия получения сульфидов стронция и бария путем восстановления соответствующих сульфатов водородом при высокой температуре. Опыты проведены в кварцевой аппаратуре, позволяющей пропускать водород через слой сульфата. На основе данных химического фазового анализа установлен оптимальный режим восстановления, обеспечивающий получение образцов, содержащих ~98% сульфида стронция или бария.

Сульфиды щелочно-земельных элементов представляют значительный интерес в связи с их применением в качестве основного вещества для люминофоров, отличающихся высокой яркостью и длительностью послесвечения.

При синтезе этих люминофоров широко используют метод Ленарда, дающий смесь из сульфидов, полисульфидов, окислов, карбонатов и сульфатов [1, 2, 3]. Сложность их состава затрудняет применение указанных люминофоров и исследование их люминесцентных свойств.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей получения сульфидов стронция и бария с низким содержанием побочных компонентов.

Образцы с высоким содержанием сульфидов щелочно-земельных металлов получают взаимодействием солей соответствующих металлов с сероуглеродом [4], сероводородом [5, 6] или смесью сероводорода и водорода [7, 8]. Сульфид бария синтезируют и термическим разложением тритиокарбоната бария [9]. Эти методы отличаются сложностью аппаратуры и высокой токсичностью реагентов. Следует также отметить, что использование сероводорода или сероуглерода в качестве сульфидирующего агента приводит к образованию полисульфидов [10].

Наибольший интерес представляет метод получения сульфидов путем восстановления соответствующих сульфатов водородом.

дом при высокой температуре [5, 11—13]. Изучению кинетики и механизма этой реакции посвящено ряд работ [14—17]. Следует, однако, отметить, что в литературе содержатся весьма скудные сведения об условиях восстановления сульфатов водородом. Нами был исследован режим восстановительного обжига сульфата кальция [10]. Оказалось, что этот способ позволяет получать продукты с высоким содержанием сульфида кальция. При этом не возникает опасности загрязнения образцов полисульфидами. Вероятно, этот способ может быть использован и для получения других сульфидов щелочно-земельных металлов высокой степени чистоты. Данная работа посвящена установлению оптимальных условий восстановления сульфатов стронция и бария водородом.

### Экспериментальная часть

**Реактивы.** Сульфаты стронция и бария были получены из соответствующих специально очищенных нитратов и сульфата аммония [18]. Осаждение сульфата проводилось из горячих (80—90°С) растворов. После тщательной промывки осадок сушили и прокаливали в течение 2 часов при 900°С.

Водород (электролитический, ГОСТ 3022-61, содержащий 99,7% водорода) был дополнительно очищен от остатков кислорода и влаги. Для улавливания кислорода применялась колонна с активной медью [19, стр. 146]. Пятиокись фосфора, применяемая для сушки водорода, была возогнана в токе сухого воздуха при температуре 350°С [19, стр. 48].

### Методика и результаты синтеза

Опыты по восстановлению водородом сульфатов стронция и бария проводились по способу, описанному ранее [10]. Сущность способа заключается в том, что с целью улучшения контакта между восстанавливаемым сульфатом и водородом обработка осуществлялась путем пропускания водорода через слой сульфата. Таким образом достигался более совершенный контакт между сульфатом и проходящим газом.

Схема установки приведена в [10, стр. 183].

Опыты по восстановлению сульфатов стронция и бария производились при различных температурах (850—1050°С) и длительности прокаливания (15—20 мин).

После тщательной продувки системы водородом включали печь. Скорость нагрева печи до 850°С составляла 10°/мин и в пределах 850—1050°С — 5°/мин. Скорость подачи водорода была следующая: 200 см<sup>3</sup>/мин при температурах до 600°С и для более

высоких температур 700—800  $\text{см}^3/\text{мин}$  \* Скорость подачи водорода была выбрана на основе предварительных опытов. Дальнейшее увеличение скорости не способствовало повышению содержания сульфида в пробе. За начало отсчета времени восстановления принимался момент достижения заданной температуры. После истечения выбранного времени прокаливания при данной температуре печь охлаждалась до 200° С, причем продувание водорода через систему не прекращалось (200  $\text{см}^3/\text{мин}$ ).

Полученный сульфид стронция представлял собой довольно однородный рыхлый порошок. При восстановлении сульфата бария получались спекшиеся, часто ноздреватые образцы, отличающиеся иногда неоднородностью по составу. Повторное восстановление тщательно растертых образцов позволило улучшить результаты.

Продукты синтеза были подвергнуты фазовому анализу по методике [20]. В таблицах 1 и 2 приведены средние данные по содержанию сульфидов, сульфитов и тиосульфатов в продуктах восстановления сульфатов стронция и бария в зависимости от температуры и длительности опыта.

Таблица 1

Результаты опытов по восстановлению сульфата стронция водородом

Температура (°С)	Время восстановления при заданной температуре (мин)	Содержание (%)		
		SrS	SrSO <sub>3</sub>	SrS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
850	15	36,0	2,1	0,2
850	30	71,3	1,7	0,4
850	60	83,3	1,0	0,1
850	120	97,3	0,9	0,1
900	15	85,7	0,8	0,1
900	30	94,0	1,1	0,1
900	60	97,3	0,5	0,1
900	120	98,3	0,4	0,1
950	15	95,0	1,1	0,3
950	30	97,4	0,9	0,1
950	60	98,6	0,6	0,1
	120	98,5	0,7	0,1
1050	15	97,8	0,6	0,1
1050	30	97,9	0,5	0,1

\* Скорость подачи водорода была увеличена в связи с началом реакции восстановления при 600—650° С.

Результаты опытов по восстановлению сульфата бария водородом

Температура (°C)	Время восстановления при заданной температуре (мин)	Содержание (%)		
		BaS	BaSO <sub>3</sub>	BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
850	15	83,6	2,1	0,3
850	30	86,1	1,1	0,1
850	60	90,3	0,6	0,1
850	120	96,3	0,7	0,6
900	15	91,9	0,8	0,1
900	30	96,7	1,1	0,1
900	60	97,1	0,8	0,1
900	120	97,2	0,9	0,1
950	15	97,5	0,6	0,1
950	30	97,4	0,6	0,3
950	60	97,7	0,6	0,1
950	120	97,5	0,4	0,3
1050	15	97,2	0,9	0,1
1050	30	97,6	0,7	0,1

### Обсуждение результатов

Приведенные результаты опытов по восстановлению сульфатов стронция и бария показывают, что этот метод может быть использован для получения соответствующих сульфидов с малым содержанием побочных продуктов. В обоих случаях оптимальной следует считать температуру синтеза 950°С. Разогрев восстанавливаемых сульфатов до 950°С и кратковременное прокаливание при этой температуре позволяет получить сульфиды с содержанием основного вещества до 98%. Более длительное прокаливание и повышение температуры не приводят к существенному изменению фазового состава образцов. Длительное восстановление при более низких температурах также приводит к образованию образцов с содержанием до 97% сульфида. Но часто в этих образцах обнаруживается непрореагированный сульфат. В образцах, полученных в оптимальных условиях, сульфата обнаружено не было (содержание сульфата ниже 0,05%).

Сульфиды, полученные в оптимальных условиях синтеза, содержат в виде побочных продуктов сульфиты и тиосульфаты. Содержание последних незначительное и не зависит существенно от условий опыта. По всей вероятности, в ходе синтеза имеет место и образование окиси. Определение в синтезированных образцах соответствующих металлов указывает на присутствие избытка последних по сравнению с количествами, связанными с серосодержащими анионами. Если предполагать, что этот избыток входит в состав окислов, и на этой основе проводить массо-

вые балансы, то получаемые результаты дают в пределах точности анализа  $\sim 100\%$ .

При необходимости получения сульфидов стронция и бария в более значительных количествах может быть применена вертикальная реакционная трубка, описанная ранее [10].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lenard, P., Schmidt, F., Tomaschek R., Handb. d. Experm. Physik. Leipzig, **23**, 1928.
2. Туницкая, В. Ф., Тр. Физ. ин-та АН СССР, **7**, 107 (1956).
3. Краснова, Т. А., Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии, **43**, 79 (1960).
4. Tiede, E., Richter, F., Ber Dtsch. chem. Ges., **55**, 69 (1922).
5. Primak, W., Kaufman, H., Ward, R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2043 (1948).
6. Краснова, Т. А., Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 1376 (1959).
7. Sabatier, P., Ann. Chim. Phys., **22**, 5 (1881).
8. Wartenberg, H., Z. anorg. Chem., **252**, 136 (1943).
9. Wilke, K.-Th., Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, **1**, 177 (1959).
10. Педак, Э. Ю., Кантер, М. Я., Аллсалу, М.-Л. Ю., Когер, А. О., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, **219**, 179 (1968).
11. Primak, W., Osterheld, R. K., Ward, R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1283 (1947).
12. Grattidge, W., John, H., J. Appl. Phys., **23**, 1145 (1952).
13. Никонов, Б. П., Смоктий, Л. Я., ЖНХ, **5**, 1899 (1960).
14. Печковский, В. В., Амирова, С. А., Кетов, А. Н., Уч. зап. Пермского гос. ун-та, **1**, 3 (1960).
15. Равдель, А. А., Новикова, Н. А., Тр. Ленинградского технол. ин-та им. Ленсовета, **61**, 3 (1960).
16. Печковский, В. В., Кетов, А. Н., Сб. научн. тр. Пермского политехн. ин-та, **10**, 3 (1961).
17. Амирова, С. А., Печковский, В. В., Кетов, А. Н., Сб. научн. тр. Пермского политехн. ин-та, **10**, 33 (1961).
18. Лепику, Т. А., Аллсалу, М.-Л. Ю., Энгель, Х. Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, **219**, 174 (1968).
19. Рапопорт, Ф. М., Ильинская, А. А., Лабораторные методы получения чистых газов. Гостехиздат, М., 1963.
20. Педак, Э. Ю., Аллсалу, М.-Л. Ю., Кантер, М. Я., Юриад, И., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, **219**, 192 (1968).

Поступила 14/XII 1968.

## STRONTSIUM- JA BAARIUMSULFIIDI SÜNTEESIST

E. Pedak, M.-L. Allsalu, A. Ojaperv

### Resümee

Uuriti strontsium- ja baariumsulfiidi sünteesi tingimusi vastavate sulfaatide redutseerimisel vesinikuga kõrgel temperatuuril. Katsed teostati kvartsaparatuuris, kus vesinik juhiti läbi sulfaadi kihi. Sel viisil saavutati hea kontakt taandatava sulfaadi ja vesiniku vahel. Keemilise faasianalüüsi andmete alusel leiti optimaalne sünteesirežiim kõrge strontsium- või baariumsulfiidi sisaldusega ( $\sim 98\%$ ) produkti saamiseks.



# ON THE SYNTHESIS OF STRONTIUM AND BARIUM SULPHIDES

E. Pedak, M.-L. Allsalu, A. Ojaperv

## S u m m a r y

A method is proposed for the synthesis of strontium and barium sulphides with high content of the basic substance ( $\sim 98\%$ ) by means of the reduction of corresponding sulphates in the hydrogen flow. The method ensures contact between reacting substances by means of passing the hydrogen through the layer of the sulphate.

## РЕАКЦИИ ОБМЕНА ДИЭТИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНАТОВ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВАХ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

А. Бусев, Х. Кирспуу, Х. Кокк, Т. Туйск

Кафедры аналитической химии МГУ и ТГУ

Исследованы реакции обмена диэтилдиселенокарбаминатов ряда металлов в кислой среде (ацетатный буферный раствор с pH 3,8). Показано, что изученные катионы могут быть расположены в следующий ряд:  $\text{Ag}^+ - \text{Hg}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Bi (III)} - \text{Pb}^{2+} - \text{Sn (II)} - \text{Cd}^{2+} - \text{Sb (III)} -$   
 $(\text{Ni}^{2+}) \quad (\text{Fe}^{3+})$

$\text{Zn}^{2+}$ , причем каждый предыдущий в ряду катион, находясь ( $\text{Co}^{2+}$ )

в водной фазе, вытесняет из растворенного в хлороформе диэтилдиселенокарбаминатного комплекса все последующие катионы. При достаточно большом количестве диэтилдиселенокарбамината свинца в органической фазе он может быть селективным реагентом для меди. Его применимость показана на примере спектрофотометрического определения меди в ряде объектов.

Ранее [1—3] были изучены некоторые аналитические свойства диметил- и диэтилдиселенокарбаминных кислот и их солей. По сравнению с соответствующими тиосоединениями эти селеносодержащие реагенты имеют ряд особенностей (сравнительно высокая устойчивость в кислых растворах и др.). Однако диметил- и диэтилдиселенокарбаминные кислоты и их натриевые соли легко окисляются кислородом воздуха. Было показано [4], что аналогично соответствующим тиосоединениям, для отделения и определения ряда элементов более перспективно применение этих реагентов в виде солей тяжелых металлов, которые более устойчивы к окислительному действию кислорода воздуха. Кроме того, возможно более селективное отделение определяемых элементов.

Реакции обмена диэтилдитиокарбаминатов изучены подробно [5—10]. Это позволило обосновать достаточно селективные ме-

тоды определения микроколичеств меди с применением диэтилдитиокарбаминатов свинца, цинка или кадмия [11—16]. В настоящее время диэтилдитиокарбаминат свинца принадлежит к наиболее распространенным реагентам для определения меди [17—20].

Реакции обмена диэтилдиселенокарбаминатов не изучались. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования реакции обмена диэтилдиселенокарбаминатов ряда металлов и методика определения меди в ряде веществ высокой чистоты.

## Экспериментальная часть

### Реагенты и аппаратура.

Вода. Бидистиллят, полученный перегонкой обычной дистиллированной воды в кварцевом приборе.

Хлороформ. Продажный реактив марки «х. ч.». После использования его очищали по описанной ранее [1] методике.

Буферные растворы. Ацетатный буферный раствор (рН 3,8) готовили прибавлением к 421,5 мл 1 *N* раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  50 мл 1 *N* раствора  $\text{NaOH}$  и разбавлением водой до объема 500 мл. Фосфатный буферный раствор (рН 5,6) готовили прибавлением к 470 мл 0,067 *M* раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  30 мл 0,067 *M* раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Буферные растворы очищали экстракцией хлороформным раствором диэтилдиселенокарбаминовой кислоты.

Исходные стандартные растворы солей меди, серебра, ртути (II), железа (III), кадмия, олова (II) и сурьмы (III) с концентрациями 0,2 мг-экв/мл готовили по стандартным методикам [21]. Их концентрации контролировали титриметрическими или весовыми методиками. Другие стандартные растворы готовили разбавлением исходных.

Диэтилдиселенокарбаминат натрия  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{Se})\text{SeNa}$  синтезировали по описанной ранее [3] методике. Применяли слабощелочные водные растворы реагента после очистки от продуктов окисления взбалтыванием с чистым хлороформом. Концентрацию реагента определяли спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-10), по спектру поглощения его комплекса с медью,  $\epsilon_{\lambda_{\text{макс}}}$  которого было установлено заранее.

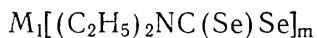
Хлороформные растворы диэтилдиселенокарбаминатов цинка, свинца, висмута, никеля и кобальта готовили по точным навескам этих реагентов, которые были получены заранее в твердом виде по следующей методике. Соответствующие количества исходных солей ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «ч. д. а.»), очищенные двукратной перекристаллизацией, содержащие 10 мг-экв металлов, растворяли в 30 мл воды. К этим растворам прибавляли 0,025 г-моля

тартрата натрия-калия (растворы солей цинка, свинца и висмута) или хлорида аммония (растворы солей никеля и кобальта) и щелочного раствора 30 мг-экв  $(C_2H_5)_2NC(Se)SeNa$ . Полученные осадки диэтилдиселенокарбаминатов отделяли, тщательно промывали водой, высушивали на воздухе и перекристаллизовали из хлороформа или из смеси ацетона и хлороформа. Хлороформные растворы диэтилдиселенокарбаминатов меди, серебра, ртути (II), железа, кадмия, олова (II) и сурьмы (III) получали по следующей методике. В делительную воронку вводили 20 мл воды, прибавляли 3 мл ацетатного буферного раствора (рН 3,8)\* и 5 мл стандартного раствора (1,0 мг-экв) соли изучаемого металла\*\* и 5 мл раствора  $(C_2H_5)_2NC(Se)SeNa$ , содержащего 0,2 мг-экв реагента. Образованные диэтилдиселенокарбамиты отделяли двухкратной экстракцией 10 мл чистого хлороформа. Полученные экстракты пропускали через фильтровальную бумагу (белая лента) в 25 мл мерные колбы и разбавляли до меток хлороформом. Концентрации диэтилдиселенокарбаминатов в полученных хлороформных растворах определяли на спектрофотометре СФ-4А или СФ-10, причем значения  $\epsilon_{\lambda_{\max}}$  были определены заранее.

6N соляную кислоту получали из продажного реактива марки «х. ч.», который дополнительно очищали изопиестической дистиляцией.

Исследование реакции обмена диэтилдиселенокарбаминатов.

Опыты проводили по методике, примененной ранее [9] для исследования реакции обмена диэтилдитиокарбаминатов. В делительные воронки вводил 3 мл ацетатного буферного раствора (рН 3,8)\*\*\* рассчитанные объемы хлороформных растворов диэтилдиселенокарбаминатов различных элементов ( $M_1$ ) и стандартных растворов других элементов ( $M_2$ ). Объемы хлороформных растворов диэтилдиселенокарбаминатов и стандартных растворов были выбраны так, чтобы количества элементов  $M_1$ , входящих в состав диэтилдиселенокарбаминатных комплексов



и  $M_2$ , находящихся в стандартном растворе, были в определенных точных соотношениях. После этого водные и органические

---

\* При получении хлороформного раствора диэтилдиселенокарбамината серебра вместо ацетатного буферного раствора применяли фосфатный буферный раствор.

\*\* При получении хлороформного раствора диэтилдиселенокарбамината олова (II) после прибавления буферного раствора в делительную воронку вводили дополнительно 0,5 мл 5%-ного раствора тартрата натрия-калия.

\*\*\* При изучении реакции обмена ионов серебра вместо ацетатного буферного раствора применяли фосфатный буферный раствор с рН 5,6.

Таблица 1

№ опы- та	Количество ионов элемен- тов $M_1$ в орга- нической фазе в составе комп- лекса $M_1[(C_2H_5)_2 \times$ $\times NC(Se)Se]_m$		Количество ионов элемен- тов $M_2$ в вод- ной фазе		$M_1 : M_2$	Время экст- рак- ции, мин	$M_1$ , вытесненный из комплекса % $M_1[(C_2H_5)_2 \times$ $\times NC(Se)Se]_m$
	$M_1$	$\mu E$	$M_2$	$\mu E$			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Cu <sup>2+</sup>	2,0	Ag <sup>+</sup>	5,0	1:2,5	15	100
2	Cu <sup>2+</sup>	2,0	Ag <sup>+</sup>	1,0	1:0,5	15	48,3
3	Cu <sup>2+</sup>	2,0	Hg <sup>2+</sup>	2,2	1:1,1	15	47,0
4	Cu <sup>2+</sup>	2,0	Hg <sup>2+</sup>	1,0	1:0,5	15	32,0
5	Cu <sup>2+</sup>	2,0	Hg <sup>2+</sup>	0,5	1:0,25	15	18,0
6	Pb <sup>2+</sup>	2,0	Cu <sup>2+</sup>	10,0	1:5	15	96,0
7	Pb <sup>2+</sup>	2,0	Cu <sup>2+</sup>	17,0	1:8,5	2	97,9
8	Pb <sup>2+</sup>	2,0	Cu <sup>+</sup>	2,0	1:1	2	96,0
9	Pb <sup>2+</sup>	7,0	Bi(III)	7,0	1:1	30	51,7
10	Pb <sup>2+</sup>	2,0	Bi(III)	20,0	1:10	30	86,3
11	Pb <sup>2+</sup>	4,0	Zn <sup>2+</sup>	4,0	1:1	30	0
12	Pb <sup>2+</sup>	4,0	Zn <sup>2+</sup>	40,0	1:10	30	0
13	Pb <sup>2+</sup>	7,0	Ni <sup>2+</sup>	70,0	1:10	30	0
14	Pb <sup>2+</sup>	7,0	Ni <sup>2+</sup>	10,0	1:1	30	0
15	Pb <sup>2+</sup>	10,0	Fe <sup>3+</sup>	7,0	1:1	30	0
16	Pb <sup>2+</sup>	7,0	Fe <sup>3+</sup>	70,0	1:10	30	0
17	Pb <sup>2+</sup>	7,0	Co <sup>2+</sup>	7,0	1:1	30	0
18	Pb <sup>2+</sup>	7,0	Co <sup>2+</sup>	70,0	1:10	30	0
19	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Cu <sup>2+</sup>	7,0	1:1	30	87,4
20	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Cu <sup>2+</sup>	70,0	1:10	30	94,8
21	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Pb <sup>2+</sup>	7,0	1:1	30	89,3
22	Zn <sup>2+</sup>	1,0	Pb <sup>2+</sup>	10,0		30	100
23	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Bi(III)	3,5	1:0,5	30	40,1
24	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Bi(III)	7,0	1:1	30	60,6
25	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Ni <sup>2+</sup>	7,0	1:1	30	0,9
26	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Ni <sup>2+</sup>	700,0	1:100	30	2,8
27	Zn <sup>2+</sup>	5,5	Fe <sup>3+</sup>	55,0	1:10	30	3,0
28	Zn <sup>2+</sup>	5,3	Fe <sup>3+</sup>	530,0	1:100	30	6,25
29	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Co <sup>2+</sup>	7,0	1:1	30	2,2
30	Zn <sup>2+</sup>	7,0	Co <sup>2+</sup>	700,0	1:100	30	8,3
31	Bi(III)	9,0	Co <sup>2+</sup>	9,0	1:1	15	4,0
32	Bi(III)	9,0	Zn <sup>2+</sup>	9,0	1:1	15	0
33	Bi(III)	6,0	Hg <sup>2+</sup>	6,0	1:1	15	60,0
34	Bi(III)	6,0	Ag <sup>+</sup>	10,0	1:1	15	99,6
35	Ni <sup>2+</sup>	12,3	Pb <sup>2+</sup>	6,0	1:0,8	15	2,6
36	Ni <sup>2+</sup>	8,0	Pb <sup>2+</sup>	80,0	1:10	15	7,8
37	Ni <sup>2+</sup>	12,3	Zn <sup>2+</sup>	704,0	1:57,4	30	0
38	Ni <sup>2+</sup>	11,6	Cd <sup>2+</sup>	94,2	1:8,1	15	0
39	Ni <sup>2+</sup>	8,0	Co <sup>2+</sup>	8,0	1:1	30	1,4
40	Ni <sup>2+</sup>	8,0	Co <sup>2+</sup>	80,0	1:10	30	7,8
41	Ni <sup>2+</sup>	8,0	Sn(II)	8,0	1:1	30	5,1
42	Ni <sup>2+</sup>	8,0	Sb(III)	8,0	1:1	30	0

1	2	3	4	5	6	7	8
43	Fe <sup>3+</sup>	4,7	Pb <sup>2+</sup>	9,0	1:1,9	15	2,6
44	Fe <sup>3+</sup>	3,4	Pb <sup>2+</sup>	31,2	1:9,1	15	16,8
45	Fe <sup>3+</sup>	3,4	Zn <sup>2+</sup>	3,4	1:1	30	0
46	Fe <sup>3+</sup>	3,4	Zn <sup>2+</sup>	60,0	1:17,5	30	3,5
47	Fe <sup>3+</sup>	3,4	Zn <sup>2+</sup>	340,0	1:100	30	5,0
48	Fe <sup>3+</sup>	4,5	Cd <sup>2+</sup>	4,5	1:1	30	49,6
49	Fe <sup>3+</sup>	4,5	Cd <sup>2+</sup>	45	1:10	30	54,2
50	Fe <sup>3+</sup>	1,6	Sn(II*)	6,0	1:3,9	15	91,4
51	Fe <sup>3+</sup>	1,6	Sn(II)*	6,0	1:3,9	30	93,1
52	Fe <sup>3+</sup>	5,3	Sb(III)	5,3	1:1	30	22,5
53	Fe <sup>3+</sup>	5,3	Sb(III)	53,0	1:10	30	34,7
54	Co <sup>2+</sup>	15,2	Zn <sup>2+</sup>	16,0	1:1,1	30	7,7
55	Co <sup>2+</sup>	15,2	Zn <sup>2+</sup>	152,0	1:10	30	10,9
56	Sn(II)	1,9	Fe <sup>3+</sup>	5,8	1:3	60	8,2
57	Sn(II)	1,5	Fe <sup>3+</sup>	109,5	1:75	15	5,8
58	Sb(III)	4,5	Ni <sup>2+</sup>	9,0	1:2	15	73,3
59	Sb(III)	4,5	Ni <sup>2+</sup>	9,0	1:2	30	73,3
60	Sb(III)	5,0	Fe <sup>3+</sup>	5,0	1:1	30	1,8
61	Sb(III)	5,0	Fe <sup>3+</sup>	5,0	1:10	30	2,4

\* В водную фазу прибавляли 0,5 мл 5%-ного раствора тартрата натрия-калия.

фазы разбавляли до объема 25 мл (водой и хлороформом) и взбалтывали механически определенное время. Опыты проводили при различных соотношениях  $M_1$  и  $M_2$  с различным временем экстракции.

После отделения органических фаз определяли оставшиеся в них количества элементов  $M_1$  (в микро-эквивалентах  $\mu E$ ) и рассчитывали количества вытесненных элементов. Анализы хлороформных растворов после обменных реакций проводили по спектрам поглощения, которые были установлены ранее, причем при наложении спектров диэтилдиселенокарбаминатов исследуемой пары металлов (Pb—Zn, Bi—Co, Ni—Co) концентрации определяли расчетным путем. Результаты некоторых опытов приведены в таблице 1.

Как видно из табл. 1, реакции обмена происходят с достаточно большой скоростью и практически полностью между следующими ионами:  $Cu^{2+}$  орг. ф. —  $Ag^+$  вод. ф.,  $Pb^{2+}$  орг. ф. —  $Cu^{2+}$  вод. ф.,  $Zn^{2+}$  орг. ф. —  $Cu^{2+}$  вод. ф.,  $Pb^{2+}$  вод. ф. Реакции обмена не происходят между свинцом, находящимся в диэтилдиселенокарбаминатном комплексе (органическая фаза), и ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Co^{2+}$ . В других случаях реакции обмена протекают более медленно и в некоторых случаях неполностью.

На основе полученных экспериментальных данных исследованные катионы можно расположить в следующий ряд обмена:

$\text{Ag}^+ - \text{Hg}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Bi (III)} - \text{Pb}^{2+} - \text{Sn (II)} - \text{Cd}^{2+} -$   

 $(\text{Ni}^{2+})$  
 $(\text{Fe}^{3+})$

$\text{Sb (III)} - \text{Zn}^{2+}$ . Каждый вперёдистоящий ион, находящийся в  
 $(\text{Co}^{2+})$

водной фазе, вытесняет из растворенного в хлороформе диэтилдиселенокарбаминатного комплекса все последующие ионы. Реакции обмена  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  происходят неполностью и очень медленно, поэтому место их в ряде обмена требует дальнейшего изучения.

Как видно из ряда обмена, определение меди может быть проведено с использованием хлороформного раствора диэтилдиселенокарбамината свинца. При этом следует учитывать только мешающее действие висмута\*, умеренные количества серебра и ртути определению не мешают (спектры их светопоглощения находятся в ультрафиолетовой области).

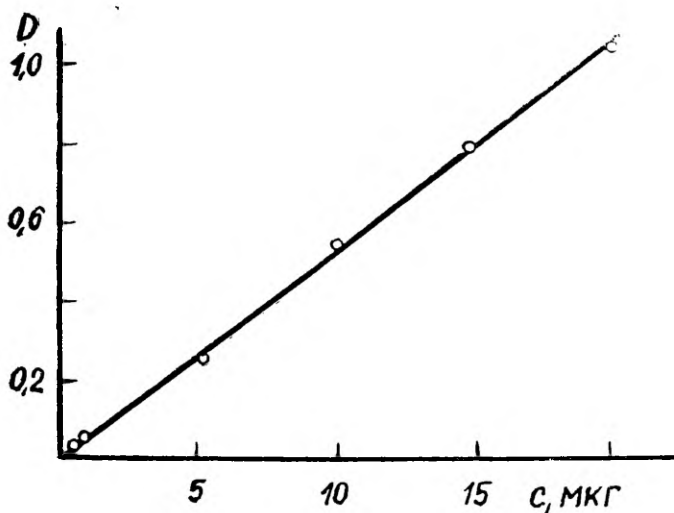
Определение меди в некоторых веществах высокой степени чистоты.

Пробы (0,5—5 г)  $\text{CaS}$  помещали в кварцевые тигли, разлагали соляной кислотой (1 л) и выпаривали досуха под инфракрасной лампой. Сухие остатки смачивали несколькими каплями концентрированной  $\text{HNO}_3$  и прокаливали в течение 20 мин при температуре  $500^\circ\text{C}$  в муфельной печи. Полученные остатки растворяли в 25 мл воды. Пробы (0,5—5 г)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CaCl}_2$  непосредственно растворяли в 25 мл воды. Растворы переносили в делительные воронки и прибавляли 5 мл ацетатного буферного раствора (рН 3,8) Медь экстрагировали двумя порциями по 5 мл  $3 \cdot 10^{-4}$  М хлороформного раствора диэтилдиселенокарбамината свинца, после чего водные растворы промывали дополнительно 5 мл чистого хлороформа. Экстракты пропускали через фильтровальную бумагу (белая лента) в 25 мл мерные колбы, разбавляли хлороформом до меток и измеряли их оптические плотности относительно чистого хлороформа на спектрофотометре СФ-10 при  $\lambda_{\text{макс}} = 496 \text{ нм}$  (кюветы с толщиной слоя 50,03 мм). Содержание меди в анализируемых пробах находили по калибровочному графику (см. рисунок).

Калибровочный график строили проведением экстракции определенных количеств меди (0; 0,5; 1; 5; 10; 15 и 20 мкг) из ацетатного буферного раствора (рН 3,8) по прописи, проведенной выше.

Некоторые результаты определения меди в  $\text{CaS}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CaCl}_2$  приведены в таблице 2.

\* В присутствии висмута его влияние учитывают путем измерения оптических плотностей при обоих максимумах ( $\lambda_{\text{макс.}} = 412 \text{ нм}$  для  $\text{Bi}$  и  $\lambda_{\text{макс.}} = 494 \text{ нм}$  для  $\text{Cu}$ ) и последующим расчетом.



Р и с. Калибровочный график для определения меди.

Как видно из таблицы 2, относительная ошибка определения 0,5 мкг меди не превышает 26%.

Т а б л и ц а 2

Анализируемый объект	Навеска, г	Введено Си мкг	Найдено меди			
			среднее арифметическое из 6 определений мкг	дисперсия $S^2 \cdot 10^3$	точность $\pm \epsilon_{0.95}$ мкг	относительная ошибка, %
CaS	1,0	0,5	0,5	14,6	0,13	26
		2,0	2,1	11,1	0,11	5,1
		10,0	10,0	11,0	0,11	1,1
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	2,0	2,1	13,6	0,12	5,7
		10,0	10,1	11,4	0,11	1,0
		2,0	2,1	14,6	0,13	6,2
CaCl <sub>2</sub>	1,0	10,0	10,1	44,0	0,22	2,1

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев, А. И., Кирспуу, Х. К., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. Труды по химии, **219**, 215 (1968).
2. Бусев, А. И., Кирспуу, Х. К. Применение органических реактивов в аналитической химии. Тезисы докладов. Саратов, 1966, 73.
3. Кирспуу, Х. К., Бусев, А. И., Ж. аналит. химии, **23**, 354 (1968).



4. Кирспуу, Х. К., Туйск, Т. Я., Кокк, Х. Ю., Бусев, А. И., Всесоюзная конференция по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Тезисы докладов. Горький, 1968, 113.
5. Sedivec, V., Vašak, V., Chem. Listy, **45**, 435 (1951).
6. Sedivec, V., Vašak, V., Z. analyt. Chem., **137**, 268 (1952/53).
7. Sang, R., Z. analyt. Chem., **137**, 265 (1952/53).
8. Claassen, A., Bastings, L., Z. analyt. Chem., **153**, 30 (1956).
9. Eckert, G., Z. analyt. Chem., **155**, 23 (1957).
10. Bode, H., Tusche, K. J., Z. analyt. Chem., **157**, 414 (1957).
11. Креймер, С. Е., Бутылкин, Л. П., Заводск. лаборатория, **24**, 131 (1958).
12. Калинин, И. П., Семикозов, Г. С., Заводск. лаборатория, **27**, 17 (1961).
13. Кокк, Х. Ю., Алесковский, В. Б., Изв. ВУЗ СССР Химия и хим. технология, **7**, 19 (1964).
14. Матано, Н., Кабасэ, А., Rept. Nat. Res. Inst. Metals, **7**, 52 (1964).
15. Ogiolda, K., Chem. analit (Polska), **10**, 611 (1965).
16. Соно, К., Мицуками, И., Начасима, Г., Ватанабэ, Х., Japan analyst, **14**, 1127 (1965).
17. Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, вып. 1 (под ред. Адамовича Л. П., Бланка А. Б., Гейца Р. А.), Харьков, 1962.
18. Ugarte, Слатогго, Н., Biol. Soc. quim. Peru, **30**, 11 (1964).
19. Методы анализа веществ высокой чистоты. «Наука», М., 1965.
20. Труды комиссии по аналитической химии, 16. Анализ полупроводниковых материалов. «Наука», М., 1968.
21. Коросталев, П. П., Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.

Поступила 18/XII 1968.

## DIETÜÜLDISELEENOKARBAMINAATIDE VAHETUSREAKTSIOONID JA VASE SPEKTROFOTOMEETRILINE MÄÄRAMINE MÕNEDES KÕRGE PUHTUSASTMEGA AINETES

A. Bussev, H. Kirspuu, H. Kokk, T. Tuisk

### Resümee

Käesolevas töös uuriti rea metallide dietüüldiseleenokarbaminaatide vahetusreaktsioone. Leiti, et happelises keskkonnas moodustavad nende metallide katioonid järgmise vahetusrea:  $\text{Ag}^+ \text{ — } \text{Hg}_2^{2+} \text{ — } \text{Cu}^{2+} \text{ — } \text{Bi (III)} \text{ — } \text{Pb}^{2+} \text{ — } \text{Sn (II)} \text{ — } \text{Cd}^{2+} \text{ — } \text{(Ni}^{2+}) \text{ — } \text{Sb (III)} \text{ — } \text{Zn}^{2+}$ , kusjuures antud reas iga eespoolasetsev ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ( $\text{Co}^{2+}$ ) kation, viiduna vesifaasi, tõrjub kloroformis lahustatud dietüüldiseleenokarbaminaat-kompleksist välja kõik temale järgnevad. Pliidietüüldiseleenokarbaminaat, mis on küllaldases hulgas viidud

orgaanilisse lahustisse, võib olla selektiivseks reaktiiviks vase spektrofotomeetrilisel määramisel. Tema kasutatavust on näidatud mitmete objektide analüüsil.

## SOME EXCHANGE REACTIONS OF DIETHYLDISELENOCARBAMINATES AND THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN SOME PURE MATERIALS

A. Bussev \*, H. Kirspuu \*\*, H. Kokk \*\*, T. Tuisk \*\*

### S u m m a r y

The exchange reactions between complexes of diethyldiselenocarbaminates with a number of metal ions have been studied. It was established, that in acidic media the ions studied form following series of exchange:  $\text{Ag}^+ - \text{Hg}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Bi (III)} - \text{Pb}^{2+} - \text{Sn (II)} - \text{Cd}^{2+} - \text{Sb (III)} - \text{Zn}^{2+}$ . In this series  
( $\text{Ni}^{2+}$ ) ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ( $\text{Co}^{2+}$ )  
every ion, dissolved in water phase, displaces all ions following him in the given series from corresponding complexes with diethyldiselenocarbamate, dissolved in chloroform phase. The solution of diethyldiselenocarbamate in an organic solvent, used in excess, may be expected as a selective reagent for the spectrophotometric determination of copper. It has been demonstrated, that the suggested reagent may be used at the determination of copper in different materials.

---

\* Moscow State Univ., Chair of Analytical Chemistry

\*\* Tartu State Univ., Chair of Analytical Chemistry

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕРНИЛ И КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Т. Илометс, М. Бендер

Кафедра органической химии. Лаборатория  
реставрации книг и рукописей Научной библиотеки ТГУ

Исследовались красители и чернила методами круговой, восходящей и двумерной бумажной хроматографии в девяти системах растворителей. Выяснено 6 лучших систем растворителей. Методом восходящей хроматографии определены величины  $R_f$  компонентов красителей и чернил.

Установлена электрофоретическая подвижность компонентов красителей при  $pH=1,6; 5,0; 5,1$ .

Изучались возможности выведения чернильных пятен с различных бумаг методом электрофореза в буферных системах,  $pH$  которых 1,6; 5,0; 5,1; а также метод их электрохимического окисления хлором.

Для разделения красителей и чернил использованы различные методы хроматографии на бумаге.

Макрис и Риганезис [1] разделяли чернила быстрым методом круговой хроматографии. Полученные хроматограммы исследовались ими в ультрафиолетовых лучах до и после обработки растворами  $KOH$ ,  $NaHSO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Красители приобретают при этом различные цвета и различно флуоресцируют. Результаты вносятся в таблицу и при помощи ее определяются неизвестные чернила.

Колдуэлл [2] разделял чернила методом нисходящей хроматографии. Выделившиеся пятна он вырезал из бумаги и каждый краситель экстрагировал отдельно водяным паром. Затем Колдуэлл определял спектральные характеристики красителей.

Браун и Кирк [3] советуют комбинированный метод хроматографии и электрофореза на бумаге. Электрохроматограммы не-

известных красителей сравнивались с электрохроматограммами известных красителей.

Для разделения чернил Колдуэлл применял 8 систем, лучшие результаты давали следующие:  $n\text{-BuOH} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$  (4 : 1 : 5),  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O}$  (4 : 1),  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$  (75 : 24 : 1).

По Макрису и Риганезису [1] хорошими системами растворителей являлись  $n\text{-BuOH} - 96\% \text{CH}_3\text{COOH}$  (1 : 1) и щелочной раствор этилового спирта.

Брэкетт и Брэдфорд [4] получили хорошие результаты, используя 1,25 *N*  $\text{NH}_4\text{OH}$  — насыщенную  $n\text{-BuOH}$  и  $\text{изо-BuOH}$ .

Санье и Молостер [5] советуют для исследования синих, синечерных и черных чернил смесь пропанола и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (8 : 2), для красных, зеленых и желтых — смесь бензола-пиридина-этанола (8 : 5 : 20).

Для анализа чернильных штрихов на бумаге чернила необходимо растворить и перенести на стартовую линию хроматограммы.

Хорошим растворителем чернил для авторучек и штемпельных красок является в некоторых случаях дистиллированная вода. Водонерастворимые чернила переносят 1%-ной уксусной кислотой, 20%-ной соляной кислотой и 10%-ной гидроокисью аммония [6]. Пасту шариковых ручек Колдуэлл переносит растворителем, содержащим 2,6 части уксусной кислоты и 10 частей воды [2].

Для анализа чернил и красителей исследовался также метод бумажного электрофореза. Лучшие результаты были получены при комбинировании бумажного электрофореза с хроматографией. Браун и Кирк [3] использовали буферную систему, содержащую 4 грамма ацетата натрия и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты на 1 литр раствора. Им удалось разделить чернила на составляющие компоненты при силе тока 2,5 *ма* и напряжении 350 *в* в течение часа.

В реставрационной практике для обесцвечивания чернил широко используются окислители. Но окислители активно реагируют с волокнами бумаги, вызывая их разрушение. Более мягким является электрохимический метод обесцвечивания красителей. При электролитическом разложении раствора хлористого натрия образующийся на аноде хлор в момент выделения обесцвечивает краситель. Бибилов и Филиппова [7] пришли к выводу, что электрохимический способ значительно проще других методов и обеспечивает сохранность бумаг. Но он не годится для бумаг, содержащих древесную массу.

В Италии запатентованы смеси для удаления красителей, одна — содержащая трихлорэтан, фуриловый альдегид, хлороформ и нитробензол, а другая — содержащая 75 частей ацетона и 25 частей аммиака.

## Экспериментальная часть

Исследовались некоторые чернила и туши красных, желтых, зеленых, синих, фиолетовых и черных цветов, а также составляющие их красители.

### Аппаратура и методика.

Для круговой хроматографии пользовались чашкой Петри, помещенной в кристаллизатор, покрытый листом стекла. На чашку помещали круглый лист хроматографической бумаги, в центр которого вставлен бумажный фитиль, служащий для подачи растворителя. Разделяли на ленинградской хроматографической бумаге «Б» (ТУ-757-57).

Для восходящей хроматографии применялся герметически закрываемый прямоугольный стеклянный сосуд ( $150 \times 420 \times 400$  мм). Хроматографическую бумагу разрезали по Маттиасу. Разделяли на ленинградской хроматографической бумаге марки «Б», венгерской М 261 и Ватман № 1.

Электрофорез проводили при помощи венгерского горизонтального прибора электрофореза ОЕ 201 на бумажных полосах Ватман № 3 размерами  $420 \times 25$  мм.

### Системы растворителей.

- 1) н-бутанол — 96%-ная уксусная кислота — вода (4:1:1).
- 2) Фенол — вода (8:2).
- 3) Фенол — вода — 96%-ная уксусная кислота (150:48:2).
- 4) н-бутанол — 25%-ная гидроокись аммония (1:1).
- 5) н-бутанол — 96%-ная уксусная кислота (8:2).
- 6) Бензол — пиридин — этанол (8:5:20).
- 7) 10%-ная гидроокись аммония, насыщенная н-амиловым спиртом.
- 8) н-амиловый спирт, насыщенный 10%-ной гидроокисью аммония.
- 9) Этанол — 25%-ная гидроокись аммония — вода (95:1:16).

### Буферные смеси.

- 1) Пиридин — ледяная уксусная кислота — вода (4:1:99:),  $pH=5,1$ .
- 2) Ацетат натрия — ледяная уксусная кислота. 4 г ацетата натрия и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты на 1 литр раствора с  $pH=5,0$ .
- 3)  $CH_3COOH-HCOOH-H_2O$  (82:34, 5:883; 5),  $pH=1,6$ .
- 4) Раствор А: 6,2 г  $H_3BO_3$  на 1 литр 0,1 N KCl.  
Раствор В: 0,1 N NaOH. 900А+99В,  $pH=8,2$ .

Круговой хроматографией как быстрым методом пользовались для выяснения лучших систем растворителей. Хорошие результаты были получены при использовании следующих систем: 1) *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:1) (см. рис. 1), 2) *n*-амиловый спирт, насыщенный 10%-ной гидроокисью аммония, насыщенная *n*-амиловым спиртом, 4) этанол—гидроокись аммония — вода (95:1:16), 5) фенол — вода (8:2) и 6) фенол — вода — уксусная кислота (150:48:2). Остальные системы давали более рассеянные пятна с хвостами.

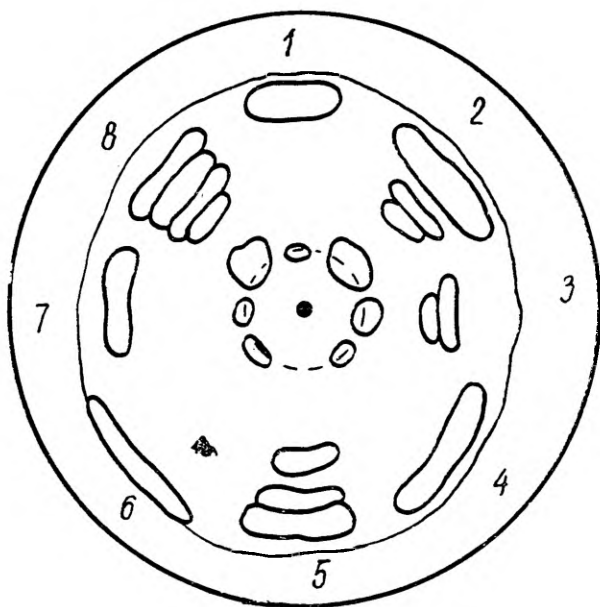


Рис. 1. Круговая хроматограмма чернил для авторучек в системе *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:1).

1, 6, 8 — черные, 2, 7 — синие, 3, 4 — фиолетовые, 5 — зеленые чернила.

Первые четыре системы растворителей применялись при разделении красителей и чернил методом восходящей хроматографии.

Выяснилось, что некоторые составные красители чернил разделяются на несколько компонентов. Так, красители кислотный фиолетовый «С», кислотный оранжевый, кислотный ярко-красный, основной фиолетовый «К», кислотный синий, родамин «Ж», основной желтый «К», основной ярко-зеленый, в зависимости от

системы, разделяются до трех компонентов. Метиленовый синий разложился в системе *н*-амиловый спирт, насыщенный 10%-ной гидроокисью аммония, на четыре компонента. На хроматограммах эозина в системах: 10%-ная гидроокись аммония, насыщенная *н*-амиловым спиртом и  $\text{EtOH}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (95:1:16), образовалось пять пятен. Водорастворимый голубой в последней системе разложился на семь, а в системе 10%-ная гидроокись аммония, насыщенная *н*-АмОН, — даже на десять компонентов.

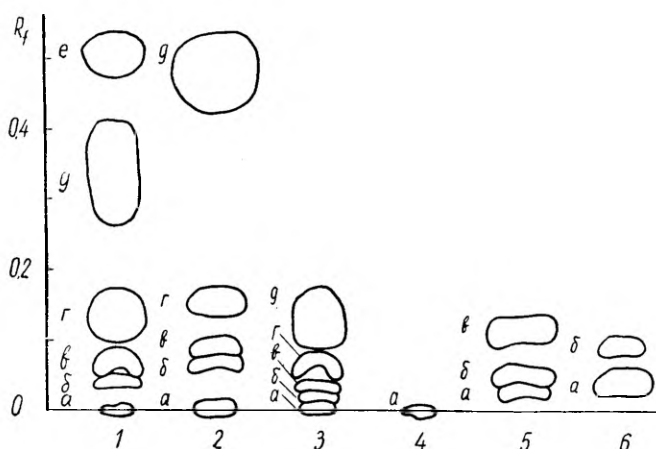


Рис. 2. Хроматограмма черных чернил для авторучек и их составляющих красителей в системе растворителей *н*-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:1).

1, 2, 3 — разные черные чернила, 4 — кислотный светлосиний, 5 — кислотный оранжевый, 6 — кислотный ярко-красный.

1. *а* — синее пятно, *б* — в ультрафиолетовых лучах синее свечение, *в* — розовое, *г* — оранжевое, *д* — светлосинее, *е* — розовое. 2. *а* — синее, *б* — розовое, *в* — светлорозовое, *г* — светлорозовое, *д* — оранжевое. 3. *а* — синее, *б* — в ультрафиол. лучах розовое, *в* — в ультрафиол. лучах светлосинее, *г* — розовое, *д* — оранжевое. 4. *а* — синее. 5. *а* — в ультрафиол. лучах светлое, *б* — розовое, *в* — оранжевое. 6. *а* — красное, *б* — светлорозовое.

На хроматограммах чернил (см. рис. 3) видно, что большинство из них дает при разделении от одного до четырех компонентов. Черные чернила для авторучек в различных системах дают от 3 до 9 пятен. В системе *н*-бутанол — уксусная кислота — вода (4:1:1) черные чернила разложились на 5 и 6 компонентов (см. рис. 2). Выяснилось, что оранжевый краситель одних черных чернил имеет  $R_f=0,16$ , а других —  $R_f=0,49$  при

одинаковых условиях разделения. Очевидно, использованы оранжевые красители разного химического состава.

Во многих случаях при разделении чернил (особенно зеленых для авторучек) на хроматограммах образуется больше пятен, чем должны дать красители, используемые для их изготовления. Так, черные чернила в системе 10%-ная  $\text{NH}_4\text{OH}$ , насыщенная

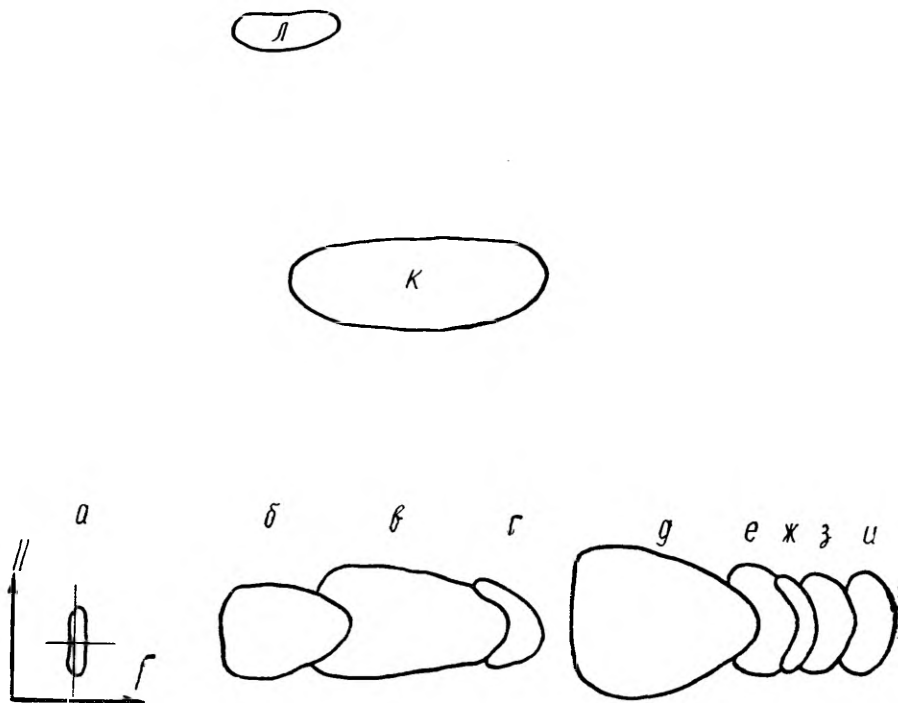


Рис. 3. Двумерная хроматограмма черных чернил. I 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , насыщенная *n*-амиловым спиртом (1:1); II *n*-бутанол —  $\text{CH}_3\text{COOH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  (4:1:1); I *a* — светлосинее, *б* — в ультрафиол. луч. желтое, *в* — светлосинее, *г* — розовое, *д* — синее, *е* — светлосинее, *ж* — розовое, *з* — светлосинее, *и* — розовое. II *к* — оранжевое, *л* — в ультрафиол. лучах желтое.

*n*-АмОН, разделяются на 9 компонентов. Их красители (кислотный светлосиний, кислотный оранжевый и кислотный ярко-красный) в таких же условиях дают суммарно четыре компонента. Кислотный светлосиний дает на хроматограмме только одно пятно, а в составе черных чернил, в зависимости от системы — даже пять пятен. Образование многократных пятен «одного и того же» вещества объясняется возникновением сравнительно стойких соединений с составными частями чернил или с загрязнениями в бумаге. Но не исключена возможность, что исследуе-



мые в данной работе чернила изготовлены из красителей другой чистоты, чем исследуемые красители.

При разделении методом двумерной хроматографии черных чернил в системах 10%-ная гидроокись аммония, насыщенная н-амиловым спиртом, и н-бутиловый спирт — уксусная кислота — вода (4:1:1) образовалось одиннадцать пятен. Дополнительное образование пятен указывает на то, что и другие красители, кроме кислотного светло-синего, могут дать многократные пятна (см. рис. 3)

При электрофоретическом исследовании чернил и красок установили, что оптимальными условиями для систем с  $pH=1,6$  и  $pH=5,0$  являются:  $u=600$  в (градиент потенциала 15 в/см), время 1 час; для системы с  $pH=5,1$ :  $u=1400$  в (градиент потенциала 35 в/час). время 30 мин. В этих условиях полосы не высыхали и образовавшиеся пятна были ясно очерченными. Компоненты разных черных чернил разделяются в направлении к аноду, но порядок их распределения различен. Оранжевое пятно одних черных чернил движется за синим пятном, а у других — наоборот. Это подтверждает вывод бумажной хроматографии, что для их изготовления использованы различные оранжевые красители (см. рис. 4) Метод бумажного электрофореза позволяет быстро (в течение 1—2 часов) определить кислотный или основной характер чернил, а также различие в их составе.

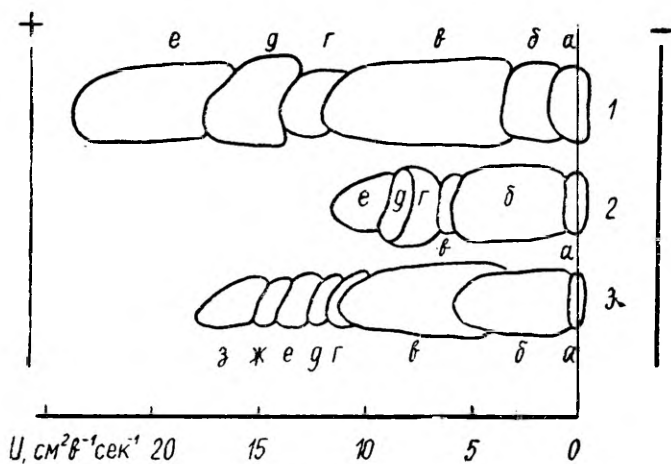


Рис. 4. Электрофореграмма трех разных черных чернил для авторучек;  $pH=5,0$ ;  $U=600$  в;  $T=18^\circ C$ ;  $t=1$  час.

1. а — синее, б — светлосинее, в — синее, г — фиолетовое, д — оранжевое, е — розовое. 2. а — светлосинее, б — синее, в — светлосинее, г — светлооранжее, д — оранжевое, е — розовое. 3. а — светлосинее, б — оранжевое, в — синее, г — фиолетовое, д — синее, е — фиолетовое, ж — розовое, з — розовое.

Электрофоретическое выведение чернил с разных бумаг проводили на венгерском горизонтальном аппарате электрофореза ОЕ 201. Пятна чернил выводили при помощи пачек хроматографической бумаги, насыщенных буфером и крахмальным гелем. В случае буферной системы  $pH=5,0$  их выводили при напряжении 600 в в течение 1,5—2 часов;  $pH=1,6$  — при напряжении 700—900 в в течение 1—1,5 часа и при  $pH=5,1$  — при 1100—1200 в в течение 1—1,5 часа. Использовали 11—12%-ный гель гидролизованного крахмала в том же буферном растворе, в котором проводили электрофорез. В результате опытов пришли к выводу, что электрофоретически можно удалить с бумаги в течение 1—2 часов большую часть чернил. Полностью удаляются те чернила, у которых все компоненты движутся электрофоретически. Такой метод выведения пятен при реставрации бумаги в случае вышеупомянутых красителей и чернил может дать хорошие результаты. При выведении красителей этим методом бумага разрушается меньше, чем при методе окисления.

На электрофоретическом аппарате проводили также окисление красителей хлором, выделяющимся при электрохимическом разложении  $KCl$ , содержащегося в буферной системе с  $pH=8,2$ . Обесцвечивание происходило при напряжении 300 в, температуре 15,5°С в течение 2 часов. Продолжительность такого окисления хлором значительно уменьшается, если прежде в другой буферной системе удалить электрофоретически движущуюся часть красителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Macris, C. R., Riganezis, M. D., Anal. Chim. Acta, 13, 129 (1955).
2. Coldwell, B. B., Analyst, 80, 68 (1955).
3. Brown, C. L., Kirk, P. L., Microchim. Acta, 1956/12, 1729—1734.
4. Brackett, J. W., Bradford, L. W., J. Crim. Law and Criminology, 43, 530 (1952).
5. Sannie, C., Moloster, L., Rev. Criminal Police Technol., 6, 154 (1952).
6. Кульберг, Л. М., Альтерзон, Г. С., Вельтман, Р. П., Капельный анализ. Госхимиздат 1951.
7. Бибилов, Н. Н., Филиппова, Н. А., в сб.: Дезинфекция и реставрация библиотечных материалов. Л., 1959.

Поступила 23/XII 1968.

# **TINTIDE JA VÄRVIDE UURIMINE PABERKROMATOGRAAFILISEL JA -ELEKTROFOREETILISEL MEETODIL**

**T. Ilomets, M. Bender**

## **R e s ü m e e**

Käesolevas töös uuriti mitmesuguste tintide ja värvainete analüüsi võimalusi paberkromatograafilise ja -elektroforeetilise meetodi abil. Kasutati üheksat erinevat solventsüsteemi ning valiti välja kuus paremat. Tintide ja värvainete koostisosi iseloomustati  $R_f$ -ide kaudu.

Uuriti tintide ja värvainete koostisosade elektroforeetilist liikuvust mitmesugustes puhversüsteemides ning tindi- ja värvilai- kude eemaldamisvõimalusi paberilt elektroforeetilisel meetodil. Tindi- ja värviplekkide eemaldamiseks prooviti ka elektrokeemilist klooriga oksüdeerimist.

# **INVESTIGATION OF DYES AND INKS BY PAPER CHROMATOGRAPHY AND PAPER ELECTROPHORESIS**

**T. Ilomets, M. Bender**

## **S u m m a r y**

Dyes and inks were investigated by circular, ascending and two-dimensional paper chromatography. The  $R_f$  values of the constituents of dyes and inks were fixed in six favorable solvent systems. Also the electrophoretic mobilities of the constituents were estimated.

An attempt was made to remove the ink spots from the paper by means of electrophoretic and electrochemical oxidation methods.

**ИВАН ЛАВРЕНТЬЕВИЧ КОНДАКОВ****Т. Илометс**

Кафедра органической химии

Среди профессоров химии Тартуского университета до 1918 года видное место занимает единственный представитель химиков-органиков, ученик А. М. Бутлерова Иван Лаврентьевич Кондаков. С 1895, до 1918 г. он работал заведующим Институтом фармации Тартуского университета. Он имеет большие заслуги в реорганизации и модернизации преподавания фармации в Тартуском университете. Главными направлениями в его научной деятельности являются исследования в области ненасыщенных углеводов и терпенов. В 1900 г. он получил впервые в мире синтетический каучук. Общее количество его научных работ около 150.

Из профессоров химии, работающих в Тартуском университете до 1918 г., единственным химиком-органиком является профессор Иван Лаврентьевич Кондаков (род. 26 сент. 1857 г.) В Тарту он прибыл в феврале 1895 г и приступил к работе заведующим Институтом фармации Тартуского университета. Предшественником его в этой должности был профессор с мировой известностью Георг Драгендорфф, направившийся в Германию [1].

В Тартуском университете Кондаков работал до эвакуации университета в Воронеж в 1918 г. Кондаков переехал также в Воронеж, но пробыл там недолго; по всей вероятности, в конце 1921 г. [2] после смерти жены вернулся в Эстонию и стал жить в Эльве около Тарту

Завоевав довольно большую известность своими исследованиями по синтетическому каучуку и соединениям ряда терпенов, он получил приглашение на работу во Францию, где и пробыл некоторое время. После возвращения из Франции его пригласили на работу в чешский университет в Праге. Там он проработал около десяти лет без официального места [2].

Свободное время Кондаков проводил в Эльве, где у него была удобная дача уже с 1911 года. Умер он в Эльве 14 октября 1931 г и там же похоронен [4].

Большая часть работ Кондакова относится к области органической химии и только некоторые — к области фармацевтической и судебной химии. В Институте фармации Тартуского университета в его время ассистенты и диссертанты основательно познакомились с методами исследования органической химии. Кондаков имеет большие заслуги в реорганизации и модернизации Института фармации, в результате чего институт достиг почти мирового уровня.

У И. Л. Кондакова насчитывается более 150 научных работ. Его монография «Синтетический каучук, его гомологи и аналоги» (1913 г., Юрьев) является первой в мире монографией в этой области.

Научную деятельность И. Л. Кондакова можно разделить на четыре основных периода:

- 1) Петербургский период (1880—1886 гг.),
- 2) Варшавский период (1886—1895 гг.),
- 3) Тартуский период (1895—1918 гг.).
- 4) Пражский период (1921(?)—1931 гг.)

Главными областями исследования И. Л. Кондакова нужно считать проблемы ненасыщенных алифатических соединений, в том числе синтетических каучуков, и проблемы ряда терпенов, особенно синтетической камфоры.

В Петербургский период И. Л. Кондаков работал в основном под руководством А. М. Бутлерова, откуда и получила свое начало работа над ненасыщенными углеводородами. В Варшавский период эта работа продолжалась, особенно исследование реакции между  $ZnCl_2$  и углеводородами ряда этилена. Продолжились исследования в области ненасыщенных углеводородов также в Тартуский период. В 1900 г ему удалось получить при полимеризации 2,3-диметил-бутадиена-1,3 первый в мире синтетический каучук. В этот период он исследовал и вопросы изомеризации спиртов. В Тарту он начал исследования соединений ряда терпенов, и круг этих проблем остался одним из плодотворнейших до самой смерти.

В Пражский период вышло много статей о синтетических каучуках и по вопросам истории каучука. Главным направлением осталась все же химия терпенов: синтетическая камфора, химия пинена, дитерпены, силвестрен и др. К 1930 году относятся две статьи об автокатализе. В 1931 году вышла из печати его последняя работа «Некоторые исторические факты о химии синтетического каучука».

Научное наследие И. Л. Кондакова большое, и его систематическое исследование заслуживает гораздо большего внимания, чем это наблюдается до сих пор.

Поскольку биографического материала о жизни и деятельности И. Л. Кондакова относительно мало, то ниже приведем служебную биографию, написанную самим Кондаковым, оригинал



Рис. 1. Профессор химии Иван Лаврентьевич Кондаков 26/IX  
(8/X) 1857 — 14/X 1931.





Р и с. 2. Профессор И. Л. Кондаков среди студентов в лаборатории.

которого трудно доступен широкому кругу читателей. Эта биография написана в 1902 г. и в конце приведена библиография научных работ до 1902 года [3].

«Кондаков Иван Лаврентьевич, родился в г. Вилуйске Якутской области в 1857 году. Первоначальное образование получил в Якутской шестиклассной классической прогимназии и затем Красноярской классической гимназии, откуда в 1880 г. поступил в С.-Петербургский университет на физико-математический факультет по естественному отделению, которое и окончил в мае 1884 года со степенью кандидата.

Во время пребывания своего в университете, начал заниматься специально химией и, будучи еще студентом 2-го курса, напечатал в Журн. Русс. Физ.-Хим. Общ. свою первую работу «О составе серных желваков из Бахмутской огнеупорной глины», произведенную им под руководством проф. Н. Н. Любавина. Перейдя затем на 3-ий курс, К. поступил в лабораторию покойного проф. А. М. Бутлерова, где стал заниматься специально органической химией, в каковой области продолжает работать и по настоящее время.

В 1885 году, по отбытии воинской повинности, К. был оставлен, по предложению профессоров А. М. Бутлерова и Н. А. Меншуткина, при С.-Петербургском университете для приготовления к профессорскому званию, а в 1886 году был назначен сверхштатным лаборантом по химии в Петербургский университет. В том же году он был переведен на должность штатного лаборанта по физиологической химии в Импер. Варшавский университет, какую должность занимал до 1895 года.

В бытность свою лаборантом в Варшавском университете К., кроме исполнения своих прямых обязанностей по поручению медицинского факультета руководил занятиями студентов-медиков по общей химии, по качественному и мочевого анализу.

В 1893 г. К. сдал магистерский экзамен при Петербургском университете, а в 1894 году, по защите диссертации (О синтезах под влиянием хлористого цинка в жирном ряду) был удостоен советом того же университета степени магистра химии.

1-го февраля 1895 года К. был назначен экстраординарным профессором фармации в Импер. Юрьевск. ун-в., а 11-го февраля 1898 года — исправляющим должность ординарного профессора по той же кафедре.

Состоя на этой кафедре, К. читает теоретические лекции по фармации, фармакогнозии, фармацевтической химии и судебно-химическому анализу, руководит практическими занятиями студентов медицинского факультета и слушателей фармации по качественному, количественному и судебно-химическому анализу и состоит директором фармацевтического института.

Вскоре по назначению Кондакова в Юрьевский университет, им был поднят вопрос о пересмотре и изменении планов препода-



давания на фармацевтическом отделении Юрьевского университета. По его же предложению были и выработаны медицинским факультетом, применительно к 4-семестральному курсу, вместо прежнего трехсеместрального, новые планы преподавания, утвержденные министерством нар. просв. в 1896 г., а самая постановка преподавания на фармацевтическом отделении изменена, расширена и поставлена по примеру лучших зарубежных фармацевтических институтов.

Кроме исполнения обязанностей, К., по поручению министерства нар. пр., состоял два года экзаминатором по различным делам химии и фармации в Юрьевском ветеринарном институте.

К. был не раз в командировках за границей и в России, во время которых осматривал химические лаборатории и фармацевтические институты Германии, Австрии, Швейцарии, Бельгии и химические заводы, выделяющие эфирные масла за границей и в России».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Биографический словарь деятелей естествознания и техники, 1, 437 (1958).
2. Maizite, J., Prof. I. L. Kondakov. - Eesti Rohuteadlane, 6, 275—260 (1931).
3. Левицкий, Г. В., Биографический словарь профессоров и преподавателей Императорского Юрьевского, бывшего Дерптского университета за столет его существования (1802—1902), т. II, 250—254. Юрьев, (1903).
4. ENSV Riiklik Aja'oo Keskarhiiv Tartus (RAKA), F 402, nim. 3. s.-ü. 827; F 2381, nim. 2, s.-ü. 4326.

Поступила 10/IV 1969.

## IVAN LAVRENTJEVIŠ KONDAKOV

T. Ilomets

### Resümee

Tartu Ülikoolis kuni 1918. aastani töötanud keemiaprofessoritest on Ivan Lavrentjeviš Kondakov (1857—1931) ainukene orgaanilise keemia valdkonnas töötanud keemik.

I. Kondakov asus 1895. a. Tartu Ülikooli Farmaatsia Instituudi direktori kohale ning töötas seal kuni a. 1918, millal ülikool evakueeriti Voronežisse. I. Kondakov läks ülikooliga kaasa, kuid tuli peatselt jällegi tagasi ning elas lühemat aega Tartu lähedal Elvas. Sealt kutsuti ta tööle Prantsusmaale ning veidi hiljem Praha ülikooli. Prahas töötas ta kuni oma surmani, tööst vabal ajal viibis aga Elvas, kus teda tabaski surm 14. okt. 1931. a. Maetud on ta Elva surnuaiale.

I. Kondakovil on põhjanevaid töid küllastumata süsi-  
vesinike keemia valdkonnas, eriti sünteetilise kautšukiga seotud  
probleemide uurimisel. Tal õnnestus esimesena maailmas saada  
puhtsünteetilist kautšukit (1900. a.). Ka on ta kirjutanud maa-  
ilma esimese monograafia sünteetiliste kautšukite kohta (1913.  
Tartu).

Väga olulise tähtsusega on I. Kondakovi tööd terpeenide kee-  
mia valdkonnast.

## IVAN LAVRENTJEVITŠ KONDAKOV

T. Ilomets

### S u m m a r y

Among the professors of chemistry, working in Tartu Uni-  
versity up to 1918, the only one who acted in the field of organic  
chemistry was I. L. Kondakov (1857—1931).

He arrived in Tartu in 1895 and worked in the Tartu Uni-  
versity as director of the Pharmaceutical Institute until 1918.

A short outline of his scientific work and life is herewith  
given.

## SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>В. Паст.</b> К теории спада водородного перенапряжения после выключения внешнего тока	3
V P a s t. Välise voolu katkestamisele järgneva vesiniku ülepinge languse teooriast. <i>Resümee</i>	12
V. P a s t. On the Theory of Hydrogen Overvoltage Decay After Switching Off the Current. <i>Summary</i>	12
<b>В. Паст.</b> Об определении емкости электродов по измерению спада потенциала после прекращения поляризации	13
V P a s t. Elektroodide mahtuvuse määramisest polariseerimise katkestamisele järgnevast potentsiaali languse mõõtmisest. <i>Resümee</i>	19
V. P a s t. On the Determination of Capacity of Electrodes From the Measurement of Potential Decay After Interruption of the Current. <i>Summary</i>	19
<b>Ю. Тамм, В. Паст.</b> Форма поляризационной кривой и механизм катодного выделения водорода на никеле в щелочном растворе	20
J. T a m m, V P a s t. Polarisatsioonikõvera kuju ja vesiniku katoodse eraldumise mehhanism niklil leeliselises lahuses. <i>Resümee</i>	25
J. T a m m, V P a s t. The Form of Polarization Curve and the Mechanism of Cathodic Hydrogen Evolution at Nickel in Alkaline Solution. <i>Summary</i>	26
<b>Ю. Тамм, Л. Тохвер, В. Паст.</b> О кинетических параметрах катодного выделения водорода на серебре в щелочных растворах	27
J. T a m m, L. T o h v e r, V. P a s t. Vesiniku katoodse eraldumise kineetilistest parameetritest hõbedal leeliselistes lahustes. <i>Resümee</i>	33
J. T a m m, L. T o h v e r, V. P a s t. On the Kinetic Parameters of the Hydrogen Cathodic Evolution on Silver in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	34
<b>К. Пуннинг, В. Паст.</b> К вопросу о перенапряжении водорода на сурьме в кислых растворах	35
K. P u n n i n g, V. P a s t. Vesiniku ülepingest antimonil happelistes lahustes. <i>Resümee</i>	40
K. P u n n i n g, V. P a s t. On the Hydrogen Overvoltage at Antimony in Acidic Solutions. <i>Summary</i>	40
<b>А. Алумаа, У. Пальм, В. Паст.</b> К изучению перенапряжения водорода на свинце в щелочных растворах	41
A. A l u m a a, U. P a l m, V. P a s t. Vesiniku ülepinge uurimisest pliil leeliselistes lahustes. <i>Resümee</i>	45
A. A l u m a a, U. P a l m, V. P a s t. A Study of Hydrogen Overvoltage on Lead in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	45
<b>М. Хага, В. Паст.</b> Изучение строения двойного слоя на твердой сурьме методом переменного тока	47
M. H a g a, V. P a s t. Kaksikkihi uurimine tahkel antimonil vahelduvvoolu meetodil. <i>Resümee</i>	55
M. H a g a, V. P a s t. A Study of the Structure of Electrical Double Layer	

on Solid Antimony by Means of Alternating Current Method. <i>Summary</i>	56
К. Пальтс, У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс. Об адсорбируемости неорганических ионов на висмутовом электроде	57
K. Palts, U. Palm, V. Past, R. Pullerits. Anorgaaniliste ionide adsorptsioonist vismutelektroodil. <i>Resümee</i>	63
K. Palts, U. Palm, V. Past, R. Pullerits. Adsorption of Inorganic Ions on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	63
К. Палтс, Р. Пуллеритс, В. Паст. К строению двойного слоя на висмуте	64
K. Palts, R. Pullerits, V. Past. Elektrilise kaksikkihi struktuurist vismutil. <i>Resümee</i>	71
K. Palts, R. Pullerits, V. Past. On the Structure of Electrical Double Layer on Bismuth. <i>Summary</i>	72
Р. Пуллеритс, У. Пальм, В. Паст. Изучение адсорбции этилового спирта на висмуте методом измерения дифференциальной емкости	73
R. Pullerits, U. Palm, V. Past. Etanooli adsorptsiooni uurimine vismutelektroodil diferentsiaalmahtuvuse meetodil. <i>Resümee</i>	81
R. Pullerits, U. Palm, V. Past. A Study of Adsorption of Ethanol on Bismuth by Means of Differential Capacitance Measurement Method. <i>Summary</i>	82
М. Мяги, М. Пярноя, У. Пальм. К влиянию галогенидных ионов на состояние поверхности меди в процессе катодного выделения водорода	83
M. Mägi, M. Pärnoja, U. Palm. Halogeniidioonide mõjust vase pinna olekule vesiniku katoodse eraldumise protsessis. <i>Resümee</i>	87
M. Mägi, M. Pärnoja, U. Palm. The Influence of Halogenide Ions on the State of Copper in the Process of Cathodic Hydrogen Evolution. <i>Summary</i>	87
А. Кооритс, П. Нийнеметс. К поляризационному поведению армко железа в растворах серной кислоты	88
A. Koorits, P. Niinemets. Armko raua polarisatsioonilisest käitumisest väävelhappe lahustes. <i>Resümee</i>	93
A. Koorits, P. Niinemets. On the Behaviour of Polarized Iron (Armko) in Sulphuric Acid Solutions. <i>Summary</i>	93
Р. Марвет, И. Раудсепп, Т. Тенно. Электрохимический измерительный элемент для определения концентрации растворенного кислорода в природных и сточных водах	94
R. Marvet, J. Raudsepp, T. Tenno. Elektrokeemiline mõõteelement hapniku määramiseks looduslikes ja heitevetes. <i>Resümee</i>	99
R. Marvet, J. Raudsepp, T. Tenno. Electrochemical Measuring Element for Determining Oxygen in Natural Waters and Wastes. <i>Summary</i>	99
Р. Марвет, Т. Тенно. Об активности кислорода в растворах электролитов	100
R. Marvet, T. Tenno. Hapniku aktiivsusest elektrolüütide lahustes. <i>Resümee</i>	105
R. Marvet, T. Tenno. Oxygen Activity in Electrolyte Solutions. <i>Summary</i>	105
Х. Лаанпере, Л. Суйт. О применимости метода электропроводности при изучении свойств синтетических катионитов	106
H. Laanpere, L. Suit. Elektrijuhtivuse meetodi rakendatavusest sünteetiliste kationiitide omaduste uurimisel. <i>Resümee</i>	113
H. Laanpere, L. Suit. Über die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung des Ionenaustausches an Syntetischen Austauschern. <i>Zusammenfassung</i>	113
А. Туулметс. К определению индивидуальных констант скоростей в параллельных обратимо-последовательных реакциях первого порядка	114
A. Tuulmets. Individuaalsete kiiruskonstantide määramisest esimest järku paralleelsetes pöörduvates konsekutiivreaktsioonides. <i>Resümee</i>	120

A. Tuulmets. On the Determination of the Individual Rate Constants in First Order Competitive Reversible Consecutive Reactions. <i>Summary</i>	120
X. Куус, К. Ранне, Э. Лонд. Определение калия при помощи дипикрил-амина дифференциально-фотометрическим методом	121
H. Kuus, K. Ranne, E. Lond. Diferentsiaalfotomeetiline kaaliumi määramine dipikrüülamiini abil. <i>Resümee</i>	127
H. Kuus, K. Ranne, E. Lond. Die Präzision-Photometrische Bestimmung des Kaliums mit Dipicrylamin. <i>Zusammenfassung</i>	127
X. Куус, Э. Лонд. Дифференциально-фотометрическое определение натрия	128
H. Kuus, E. Lond. Diferentsiaalfotomeetiline naatriumi määramine. <i>Resümee</i>	132
H. Kuus, E. Lond. Die Präzision-Photometrische Bestimmung des Natriums. <i>Zusammenfassung</i>	133
X. Куус, А. Луст. О применимости методов отделения бериллия при анализе силикатных пород	134
H. Kuus, A. Lust. Berülliumi eraldamismetoodite rakendatavusest silikaatsete kivimite analüüsil. <i>Resümee</i>	139
H. Kuus, A. Lust. Über die Brauchbarkeit der Trennungsmethoden des Berylliums bei den Analysen der Silikatgesteine. <i>Zusammenfassung</i>	139
X. Кокк, С. Лийв. Определение фтора в твердых тканях зубов человека	140
H. Kokk, S. Liiv. Fluori määramine inimese hammaste kõvades kudes. <i>Resümee</i>	146
H. Kokk, S. Liiv. Determination of Fluorine in the Hard Tissues of Human Teeth. <i>Summary</i>	146
Э. Педак, М.-Л. Аллсалу, А. Ояперв. О получении сульфидов стронция и бария	147
E. Pedak, M.-L. Allsalu, A. Ojaperv. Strontsium- ja baariumsulfiidi sünteesist. <i>Resümee</i>	151
E. Pedak, M.-L. Allsalu, A. Ojaperv. On the Synthesis of Strontium and Barium Sulphides. <i>Summary</i>	152
А. Бусев, Х. Кирспуу, Х. Кокк, Т. Туйск. Реакции обмена диэтилдиселенокарбаминатов и спектрофотометрическое определение меди в некоторых веществах высокой степени чистоты	153
A. Bussev, H. Kirspuu, H. Kokk, T. Tuisk. Dietüüldiseleenokarbaminaatide vahetusreaktsioonid ja vase spektrofotomeetiline määramine mõnedes kõrge puhtusastmega ainetes. <i>Resümee</i>	160
A. Bussev, H. Kirspuu, H. Kokk, T. Tuisk. Some Exchange Reactions of Diethyldiselenocarbaminates and the Spectrophotometric Determination of Copper in Some Pure Materials. <i>Summary</i>	161
Т. Илометс, М. Бендер. Исследование чернил и красителей методом бумажной хроматографии и электрофореза	162
T. Ilomets, M. Bender. Tintide ja värvide uurimine paberchromatograafilisel ja -elektroforeetilisel meetodil. <i>Resümee</i>	170
T. Ilomets, M. Bender. Investigation of Dyes and Inks by Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. <i>Summary</i>	170
Т. Илометс. Иван Лаврентьевич Кондаков	171
T. Ilomets. Ivan Lavrentjevits Kondakov. <i>Resümee</i>	174
T. Ilomets. Ivan Lavrentjevits Kondakov. <i>Summary</i>	175

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

V

На русском языке

Резюме на эстонском, английском и немецком  
языках.

Тартуский государственный университет,  
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18

Ответственный редактор У. П а л ь м

Корректор Ю. С а р в

Сдано в набор 24/XII 1968 г. Подписано к печати  
4/VII 1969 г. Бумага фабрики «Кохила», типограф-  
ская № 1. 60×90.<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. листов 11,25+1 вклейка.  
Учетно-издат. листов 11,0. Тираж 500 экз.

МВ-03384. Заказ № 7595.

Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР,  
г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I

Цена 1 руб. 10 коп.